

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 NOVEMBRE 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Massy, Seine-et-Oise, le 18 novembre, de M. **PAUL LEBEAU**, Membre de la Section de Chimie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **GEORGES CHAUDRON**.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **MINISTRE DES FINANCES ET DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES** informe l'Académie que, conformément au vœu qu'elle a émis, il sera frappé une pièce de 20 centimes et non de 25.

M. **H. GALABERT** signale qu'il a créé, sous les auspices de la Société française d'Astronautique, un prix de 500 000 F (5 000 NF) qui sera décerné en 1960 à l'auteur de travaux originaux intéressant l'astronautique.

L'Académie est informée :

— de l'organisation à Houston, Texas, d'un Comité constitué par les **DIRECTEURS DES INSTITUTS DE RECHERCHES SUR LE CANCER AUX ÉTATS-UNIS**, dans le but d'échanger les découvertes qui pourraient être faites entre ces différents Instituts et d'en diffuser les informations;

— de l'**EXPOSITION DE PHOTOGRAPHIES AÉRIENNES DE L'INSTITUT GÉOGRAPHIQUE NATIONAL**, qui aura lieu au siège de la Société française de Photographie du 20 novembre au 3 décembre 1959;

— du **III^e CONGRÈS INTERNATIONAL DE LA DÉTERGENCE**, qui se tiendra à Cologne, Allemagne, du 12 au 17 septembre 1960.

Le Directeur des **EXPÉDITIONS POLAIRES FRANÇAISES** (Missions Paul-Émile Victor) adresse à l'Académie le *Catalogue général* des publications de cet Organisme, quelques tirages à part de Notes parues dans les *Comptes rendus* sur la Physique du Globe et les Ouvrages suivants : 1^o *Terre Adélie, Groenland 1947-1955. Bibliographie.* 2^o *Terre Adélie 1951-1953. Gravimétrie. Compte rendu général*, par PIERRE STAHL. 3^o *Liaison gravimétrique France-Terre Adélie*, par PIERRE STAHL. 4^o *Groenland 1948-1949-1950. Astronomie — Nivellement géodésique sur l'Indlandsis. Nouveau Calcul*, par LOUIS TSCHAEN.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1^o LÉON FLAVIEN. *Nouvelles Tables numériques pour les fonctions usuelles de l'analyse.* (Deuxième édition.)

2^o *Drugs and Autonomic Conditioning. The effects of Amphetamine and Chlorpromazine on the Simultaneous Conditioning of Pupillary and Electrodermal Response Elements*, by INGMAR DUREMAN (Thèse, Uppsala).

3^o Central National Council for Applied Scientific Research in the Netherlands. *Organisatie T. N. O.* (Tøgepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek).

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **MAURICE COLLIGNON** est élu Correspondant pour la Section de géologie en remplacement de M. *Gaston Delépine*, élu Membre non résidant.

M. **PIERRE PRUVOST** est adjoint à la délégation précédemment désignée pour représenter l'Académie aux Cérémonies du Cinquantenaire de l'**UNIVERSITÉ D'ALGER**, qui auront lieu du 2 au 4 décembre 1959.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

M. **ROGER HEIM**, à la Cérémonie organisée par l'Institut des Hautes Études de l'Amérique Latine, le 25 novembre, en hommage à la mémoire de **ALEXANDRE DE HUMBOLDT**, à l'occasion du centième anniversaire de la mort de celui-ci;

M. **MAURICE FONTAINE**, au **II^e CONGRÈS INTERNATIONAL DE BIOCLIMATOLOGIE**, qui aura lieu à Londres, du 5 au 10 septembre 1960.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

BIOMÉTRIE. — *Recherche des affinités du genre Atlantidium (Crustacés; Isopodes terrestres) par l'emploi de méthodes biométriques.* Note (*) de MM. ALBERT VANDEL et JEAN MATSAKIS.

Nous avons signalé, dans une Note précédente ⁽¹⁾, les raisons pour lesquelles il nous a paru utile d'avoir recours aux méthodes biométriques pour fixer les affinités réelles de certaines unités systématiques, familles, genres ou espèces. Ces méthodes apportent aux biologistes des données numériques qui permettent d'orienter vers une solution probable des problèmes que la seule étude morphologique est incapable de résoudre. Mieux encore, elles permettent parfois de mettre en lumière des relations demeurées insoupçonnées jusqu'au moment de l'emploi des procédés numériques.

Le genre Atlantidium et ses affinités. — L'un de nous ⁽²⁾ s'était déjà efforcé de rechercher, par les voies de la méthode morphologique classique, les affinités d'un remarquable type d'Isopode terrestre, propre à l'archipel madérien : le genre *Atlantidium*. Cet Oniscoïde répond au « type volvationnel exoantenné », c'est-à-dire à un mode d'enroulement (volvation) qui comporte le repliement de l'antenne à l'extérieur du corps. Chez *Atlantidium*, l'antenne se replie à l'intérieur d'une profonde gouttière qui intéresse le côté du céphalon et la région pleurale du premier péréionite.

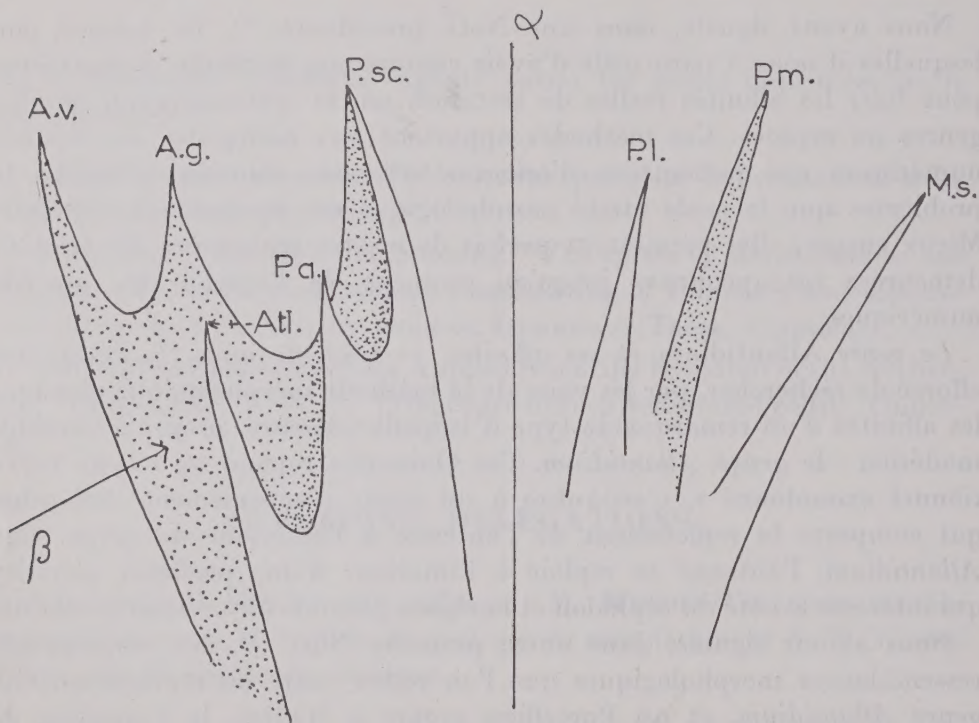
Nous avons signalé, dans notre première Note ⁽²⁾, les remarquables ressemblances morphologiques que l'on relève entre les représentants du genre *Atlantidium*, et un Porcellion propre à Madère, le Porcellion des Lauriers (*Porcellio atlantidum* Paulian de Félice). En particulier, la similitude des caractères sexuels mâles de ces deux types d'Oniscoïdes ne peut manquer d'impressionner l'isopodologue. C'est pourquoi nous pensions trouver dans *Porcellio atlantidum* la souche qui a donné naissance au genre *Atlantidium*.

Il nous a été donné d'observer, au cours de notre second séjour (1959) à Madère, des exemplaires vivants d'*Atlantidium barretoii* Arcangeli, se déplaçant entre les rides de l'écorce de très vieux Tils (*Ocotea foetens* Benth.) ⁽³⁾. Ces Isopodes qui, lorsqu'ils sont enroulés, présentent l'aspect d'un fruit de Gratteron (*Galium aparine* L.), sont si semblables, lorsqu'ils se déroulent et se déplacent, à *Porcellio atlantidum* qu'on est porté à les confondre. Par ailleurs, *Porcellio atlantidum* présente, lorsqu'on le saisit, une attitude réflexe très caractéristique; il se recourbe en arc de cercle, manifestant ainsi une tendance très nette à la volvation.

Aussi frappantes que puissent paraître ces ressemblances, il nous a

paru nécessaire d'éprouver la valeur de ces impressions et de ces intuitions par la méthode biométrique à laquelle nous avons eu recours pour fixer les affinités des genres et des espèces de la famille des *Porcellionidæ* ⁽¹⁾.

Les espèces étudiées. — Nous avons confronté huit espèces différentes sur lesquelles ont été effectuées des mesures. Ce sont : cinq espèces de *Porcellionidæ*, *Metoponorthus sexfasciatus* Budde-Lund, *Porcellio monticola* Lereboullet, *P. lævis* Latreille, *P. scaber* Latreille et *P. atlanticum* Paulian de Félice; un représentant de la famille des *Atlantidiidæ* : *Atlantidium*



mateui Vandel; et deux espèces de la famille des *Armadillidiidæ* : *Armadillidium granulatum* Brandt et *A. vulgare* (Latreille).

Ces huit espèces sont désignées sur la figure par les abréviations suivantes : M. s.; P. m.; P. l.; P. s.; P. a.; Atl.; A. g.; A. v.

Les parties du corps choisies comme éléments de comparaison. — Il convient, dans une étude fondée sur la confrontation de données numériques, de soigneusement choisir les éléments de comparaison. Nous nous sommes adressés, tout comme dans l'étude que nous avons consacrée aux relations entre différents types de *Porcellionidæ* ⁽¹⁾, aux dimensions des péréiopodes et de leurs articles. Ce sont elles qui nous ont fourni les données les plus significatives, c'est-à-dire celles qui font le mieux ressortir les différences entre les divers types considérés et qui fournissent les résultats les plus cohérents.

La confrontation des longueurs et des largeurs des différents segments

du corps (péréionites et pléonites) présente une valeur bien moindre au point de vue de la recherche des affinités phylétiques. La conformation des segments du corps est, en effet, fortement influencée par l'acquisition d'une morphologie volvationnelle. On sait que la forme volvationnelle s'est développée dans de très nombreuses lignées phylétiques d'Oniscoïdes, entraînant les mêmes transformations structurales. C'est pourquoi la confrontation des valeurs numériques relatives aux segments du corps aboutit simplement à opposer les formes volvationnelles à celles qui ont conservé la forme normale.

Nous avons écarté également, dans la présente étude, les mesures portant sur l'antenne et ses articles successifs. Tout d'abord parce que cet appendice subit des variations considérables au cours de la croissance; et, d'autre part, en raison du dimorphisme sexuel antennaire propre à la plupart des Porcellions madériens.

En bref, nous nous sommes limités à la comparaison des péréiopodes I, II, VI et VII (et, éventuellement, IV).

Techniques et représentation graphique des résultats. — Comme il nous a paru intéressant de traduire nos résultats en une représentation graphique, nous avons fait appel à la méthode d'analyse en facteurs, ou composantes, des coefficients de corrélation calculés entre séries de « profils » relatifs aux péréiopodes. Nous avons appliqué la technique de Hotelling qui nous a paru préférable à l'analyse centroïde, encore que celle-ci mérite d'être retenue dans d'autres cas. Les calculs ont été effectués par le Laboratoire de Statistique de la Faculté des Sciences de Toulouse, à l'aide de l'ordinateur IBM 650 du Centre de Calcul numérique.

Dans la figure ci-jointe, les points représentatifs sont répartis dans un espace à trois dimensions; autrement dit, cette figure traduit les résultats obtenus en retenant trois facteurs secondaires. Ce nombre est suffisant pour restituer les coefficients de corrélation à moins de 1 % près.

Les résultats de l'analyse biométrique. — Les résultats qui ont été obtenus grâce à la méthode qui vient d'être rappelée sont condensés dans la figure ci-jointe. En voici un bref commentaire :

1° Une dichotomie de premier ordre sépare les genres *Metoponorthus* et *Porcellio*.

2° Une dichotomie de premier ordre également (α) sépare *Porcellio lævis* et *P. monticola* des autres espèces considérées et, en particulier, de *P. scaber*. Ce qui confirme l'hétérogénéité du genre *Porcellio*, reconnue déjà antérieurement ⁽¹⁾; ainsi que la position fort isolée qu'occupent les Porcellions constituant le « Groupe atlantique ».

3° De la branche correspondant à *P. scaber* se détachent deux rameaux, tout d'abord divergents, mais qui, vers leurs extrémités, ont tendance à légèrement converger. L'un de ces rameaux conduit au type *Armadillidium*; l'autre, au type *Atlantidium*. Ces deux rameaux sont sensiblement perpendiculaires à l'axe défini par les positions de *P. lævis* et de *P. monticola*.

Il s'agit là d'une dichotomie de second ordre (β), représentée sur la figure par deux plans différents (l'un figuré en blanc, l'autre en pointillé).

Les données numériques nous apportent ainsi une donnée du plus grand intérêt, en nous montrant qu'il convient de rechercher parmi les Porcellions du groupe atlantique l'origine des deux familles des *Armadillidiidæ* et des *Atlantidiidæ*. Toutes deux sont nées du stock porcellionien atlantique à partir duquel elles ont évolué suivant des voies divergentes.

4° *Porcellio atlantidum* occupe une position intermédiaire entre *P. scaber* et *Atlantidium*. Ainsi, la confrontation des données numériques confirme très exactement les inductions plus ou moins intuitives que nous avons formulées en suite de nos observations morphologiques. Il convient d'ailleurs de remarquer que les coefficients de corrélation particulièrement élevés pour les péréiopodes postérieurs de *Porcellio atlantidum* et d'*Atlantidium* indiquent, chez la première espèce, une tendance à acquérir le type volvationnel.

5° La position occupée sur la figure par les huit espèces envisagées correspond à un ordre « logique ». Les espèces qui figurent sur la moitié droite de la représentation graphique correspondent aux types les moins spécialisés. Celles qui sont inscrites sur la moitié gauche sont des formes volvationnelles, ou à tendance volvationnelle (*Porcellio atlantidum*). Cette figure traduit donc cette tendance de groupe, caractéristique des Oniscoïdes, qui les porte à acquérir une morphologie volvationnelle.

Conclusion. — L'intérêt des données obtenues par la méthode biométrique réside non seulement dans l'exacte confirmation de nos inductions phylogéniques, mais encore, en ce qu'elles établissent la réalité d'une évolution orthogénétique transformant le type porcellionien normal en une forme volvationnelle.

Comme *Porcellio atlantidum*, tout comme le genre *Atlantidium*, sont propres à Madère, nous pouvons affirmer que cette évolution s'est déroulée sur l'ancien domaine madérien, territoire certainement plus étendu que l'île actuelle, mais déjà détaché du socle ibérique et du massif bético-rifain. Le terme de cette évolution qui s'est déroulée sur une terre complètement isolée, est le genre *Atlantidium*. Cette évolution s'est déroulée tout à fait indépendamment de l'évolution armadillidienne qui, elle, s'est accomplie dans le cadre méditerranéen. *Atlantidium* est une forme volvationnelle hautement spécialisée, pourvue de dispositifs de coaptation aussi complexes et aussi parfaits que les systèmes d'engrenage propres aux *Armadillidiidæ*, mais ils sont construits sur un modèle différent (type exoantenné et non endoantenné).

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(¹) A. VANDEL et J. MATSAKIS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 336.

(²) A. VANDEL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 773.

(³) A. VANDEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 593.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Convexité et connexité linéaire.*

Note de M. **ANDRÉ MARCHAUD**, présentée par M. Paul Montel.

L'objet de la présente Note est d'étendre, au cas d'un espace projectif à n dimensions, les résultats énoncés pour $n < 4$, dans une Note antérieure publiée sous le même titre ⁽¹⁾. Ces résultats avaient été déduits pour $n = 3$, d'une propriété remarquable des morceaux de surfaces du second ordre au sens large représentables par des équations $z = f(x, y)$, où f est définie sur un domaine convexe du plan des (x, y) : un tel morceau de surface fait partie de la frontière d'un corps convexe ou bien est situé sur une vraie quadrique réglée ⁽²⁾. Une méthode globale plus directe permet l'étude complète du cas général.

Dans un espace projectif à n dimensions E_n , un ensemble est *linéairement connexe* si, quels que soient deux points donnés de l'ensemble, l'un au moins des deux segments ouverts qu'ils déterminent sur la droite qui les joint appartient à l'ensemble. Un ensemble réduit à un point sera considéré comme linéairement connexe. Le complémentaire d'un ensemble linéairement connexe l'est également. Si l'on convient d'appeler : ensemble *plat* dans E_n , tout ensemble situé dans une multiplicité linéaire à $n - 1$ dimensions, l'essentiel de la généralisation annoncée peut se résumer dans l'énoncé suivant :

Si deux ensembles complémentaires dans un espace projectif à n dimensions ($n > 1$) sont l'un et l'autre non plats et linéairement connexes, ou bien les fermetures des deux ensembles sont des domaines convexes dégénérés et leur frontière commune est un système de deux multiplicités linéaires à $n - 1$ dimensions, ou bien une seule des fermetures est un domaine convexe dégénéré ou non, ou bien la frontière commune est une quadrique réglée à $n - 1$ dimensions, dégénérée ou non.

Pour plus de précision, quelques développements sont nécessaires.

Tout d'abord, on voit aisément qu'un ensemble non plat linéairement connexe contient nécessairement des points intérieurs. Soient A_n et B_n deux tels ensembles complémentaires dans E_n . Désignons par A_n^i et B_n^i leurs intérieurs respectifs, et par F_n le complémentaire de leur somme. Les fermetures respectives de A_n et B_n , soient $\bar{A}_n$ et $\bar{B}_n$, sont $A_n^i + F_n$ et $B_n^i + F_n$. De plus, l'ensemble fermé F_n est la frontière commune à A_n

et B_n . C'est aussi celle de chacune des fermetures. Les ensembles A_n^i et B_n^i sont linéairement connexes.

Soit L_p , une multiplicité linéaire à p dimensions ($1 < p < n - 1$). Dire que L_p est *extérieure* à l'un des ensembles complémentaires et *intérieure* à l'autre a un sens évident. Si les traces de B_n^i et de F_n sur L_p ne sont vides ni l'une ni l'autre, celle de A_n^i l'étant, on dira que L_p est une multiplicité d'appui à A_n , ou à A_n^i , ou à $\overline{A_n}$. Enfin, L_p sera qualifiée de *sécante* si elle contient des points de A_n^i et de B_n^i . Les multiplicités linéaires sécantes possèdent une propriété fondamentale. Soit $\mathcal{L}_p$ l'une d'elles (à p dimensions). Désignons par $\mathcal{A}_p$ et $\mathcal{B}_p$ les traces de A_n et B_n sur $\mathcal{L}_p$, par $\mathcal{A}_p^i$ et $\mathcal{B}_p^i$ les intérieurs dans $\mathcal{L}_p$ de $\mathcal{A}_p$ et $\mathcal{B}_p$, et enfin par $\mathcal{T}_p$ le complémentaire dans $\mathcal{L}_p$ de leur somme. La trace de A_n^i sur $\mathcal{L}_p$ est certainement contenue dans $\mathcal{A}_p^i$, mais rien ne permet d'affirmer *a priori* qu'elle lui est identique. Ne pourrait-il pas, en effet, y avoir au voisinage d'un point de $\mathcal{A}_p^i$, à l'extérieur de $\mathcal{L}_p$, des points de B_n^i ? La propriété en question exprime qu'il n'en est rien. D'une manière précise : les traces respectives de A_n^i , B_n^i , F_n sur $\mathcal{L}_p$ sont : $\mathcal{A}_p^i$, $\mathcal{B}_p^i$, $\mathcal{T}_p$.

Un point de F_n par lequel on ne peut mener aucune droite sécante est un point *singulier*. Nous distinguerons deux cas suivant que F_n est ou non dépourvu de points singuliers, en adoptant pour les domaines convexes non dégénérés à n dimensions dans E_n la définition suivante : ensemble fermé, non plat, sans point aucun sur une certaine multiplicité linéaire à $n - 1$ dimensions.

1° F est sans point singulier.

Si $n = 1$, la frontière se réduit à deux points et les fermetures sont de même nature : segments fermés, ou si l'on veut : domaines convexes non dégénérés à une dimension.

Si $n = 2$, les deux fermetures sont de natures différentes : l'une d'elles seulement est un domaine convexe non dégénéré à deux dimensions. La frontière est un *ovale*.

A partir de $n = 3$, les choses se modifient. Si F_n ne contient aucune droite, l'une des fermetures et une seule est un domaine convexe non dégénéré à n dimensions. Dans le cas contraire, F_n est une quadrique réglée à $n - 1$ dimensions, non dégénérée. Les deux fermetures sont de même nature.

2° F possède un ou plusieurs points singuliers.

Les points singuliers remplissent une multiplicité linéaire Λ_q , à q dimensions ($0 \leq q \leq n - 2$) se réduisant à un point si q est nul. De plus, si $[\Lambda_q, \mu]$ désigne la multiplicité linéaire à $q + 1$ dimensions déterminée par Λ_q et un point μ extérieur, tous les points de $[\Lambda_q, \mu]$ extérieurs à Λ_q , appartiennent à celui des ensembles disjoints : A_n^i , B_n^i , F_n sur lequel se trouve μ . Soit alors p l'entier défini par la relation $p + q + 1 = n$, et qui sera ici compris entre 1 et $n - 1$, bornes comprises. On sait qu'il existe

des multiplicités linéaires à p dimensions extérieures à Λ_q et que, si $\mathcal{L}_p$ désigne l'une d'elles, $[\Lambda_q, \mu]$ rencontre $\mathcal{L}_p$ en un point unique, lequel décrit une droite si μ en décrit une extérieure à Λ_q . De tout cela, il résulte que $\mathcal{L}_p$ est une multiplicité sécante dans laquelle la frontière n'a pas de point singulier. Représentons par $[\Lambda_q, \mathcal{E}]$ l'ensemble des multiplicités linéaires déterminées par Λ_q et les points d'un ensemble donné $\mathcal{E}$, situé dans $\mathcal{L}_p$. On voit que si l'on désigne par $\mathcal{A}_p^i, \mathcal{B}_p^i, \mathcal{F}_p, \overline{\mathcal{A}}_p, \overline{\mathcal{B}}_p$ les traces sur $\mathcal{L}_p$ de $A_n^i, B_n^i, F_n, \overline{A}_n, \overline{B}_n$, ces ensembles seront représentés respectivement par les notations

$$[\Lambda_q, \mathcal{A}_p^i] - \Lambda_q, [\Lambda_q, \mathcal{B}_p^i] - \Lambda_q, [\Lambda_q, \mathcal{F}_p], [\Lambda_q, \overline{\mathcal{A}}_p], [\Lambda_q, \overline{\mathcal{B}}_p].$$

Si $p = 1$, F_n se réduit à deux multiplicités linéaires à $n - 1$ dimensions. Lorsque $\mathcal{F}_p$ est réglée (ce qui exige $p > 2$), F_n est une quadrique à $n - 1$ dimensions, $n - p$ fois dégénérée. Quand $\overline{\mathcal{A}}_p$, par exemple est convexe, il est naturel de dire que $\overline{A}_n$ est un domaine convexe à $n - 1$ dimensions $n - p$ dégénéré. Remarquons en terminant que ce qui caractérise les domaines convexes à n dimensions, c'est qu'ils admettent des multiplicités d'appui à $n - 1$ dimensions.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2843.

(2) A. MARCHAUD, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, (3), 63, 1946, p. 108.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de Gelfand et Shilov.*
 Note de M. SZOLEM MANDELBROJT, présentée par M. Paul Montel.

Soient $\{M_n\}$ et $\{N_n\}$ ($n \geq 0$), deux suites positives, et désignons par $S = S(\{M_n\}, \{N_n\})$ la classe des fonctions f , indéfiniment dérivables sur $\mathbb{R}$ (la droite réelle), satisfaisant aux inégalités

$$|x^m f^{(n)}(x)| \leq \Lambda k^n M_n h^n N_n \quad (n \geq 0, m \geq 0, \Lambda = \Lambda_f, k = k_f, h = h_f),$$

Posons $L(r) = \sup_m (m \log r - \log N_m)$ ($r > 0$). La classe $S(\{M_n\}, \{N_n\})$ est identique à la classe $S(\{M_n\}, L)$ des fonctions indéfiniment dérivables satisfaisant aux inégalités $|f^{(n)}(x)| \leq \Lambda k^n M_n e^{-L(|x|)}$ ($a = a_f$). Si $0 < \liminf N_p^{1/p} = c < \infty$, la classe S est l'ensemble des fonctions de $C\{M_n\}$ qui s'annulent pour $|x| \geq c$. S est donc vide (c'est-à-dire, ne contient que la fonction identiquement nulle) si la classe $C\{M_n\}$ est quasi-analytique. Posons $\mu_0 = 1$, $\mu_n = M_{n-1}/M_n$ ($n \geq 1$). Si $\sum \mu_n < \infty$, la classe $S(\{M_n\}, \{N_n\})$ n'est vide pour aucune suite $\{N_n\}$, avec $\liminf N_n^{1/n} > 0$.

Le problème suivant, qui s'impose dans la théorie des fonctions généralisées, a été explicitement posé dans le livre de Gelfand et Shilov ⁽¹⁾.

Indiquer des conditions auxquelles doivent satisfaire les suites $\{M_n\}$ et $\{N_n\}$ pour que la classe S ne soit pas vide.

Il est clair, d'après ce que nous avons dit plus haut, que ce problème n'est distinct du problème de la quasi-analyticité que si $\sum \mu_n = \infty$. Shilov ⁽²⁾ a résolu ce problème lorsque $M_n = n^{\alpha n}$, $N_n = n^{\beta n}$, $\alpha > 0$, $\beta > 0$; d'après cet auteur, une condition nécessaire et suffisante pour que S ne soit pas vide est alors $\alpha + \beta \geq 1$. Babenko ⁽³⁾ a donné, d'une part, des conditions suffisantes, et, d'autre part, des conditions nécessaires, pour que la classe $S(\{M_n\}, \{N_n\})$ ne soit pas vide. Ces conditions, certes intéressantes, nous paraissent difficiles à déchiffrer.

En imposant une condition supplémentaire aux μ_n ($\mu_n = M_n/M_{n+1}$), à savoir la condition $\sum \mu_n^2 < \infty$, nous allons faire correspondre à chaque suite $\{M_n\}$, une fonction $A(x)$, telle que la classe $S(\{M_n\}, L)$ ne soit pas vide dès que $A(x) \geq L(x)$ ($x > 0$). Une fonction, non identiquement nulle, appartenant à $S(\{M_n\}, A)$ sera effectivement construite. Notre théorème contient comme cas particulier celui de Shilov correspondant aux suites $\{n^{\alpha n}\}$, $\{n^{\beta n}\}$ (c'est-à-dire que S n'est pas vide si $\alpha + \beta \geq 1$).

THÉORÈME. — *Soit $\{M_n\}$ une suite de nombres positifs ($M_0 = 1$); posons $\mu_n = M_{n-1}/M_n$ ($n \geq 1$), $\mu_0 = 1$. Supposons que $\sum \mu_n^2 < \infty$. Soit $\Delta(u) = 1$ pour $|u| < 1/2$; $\Delta(u) = 0$ pour $|u| \geq 1/2$. La limite*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{2^{n+1} \mu_1 \mu_2 \dots \mu_n} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} dt \int_{-\mu_1}^{\mu_1} dt_1 \dots \int_{-\mu_n}^{\mu_n} \Delta(x + t + t_1 + \dots + t_n) dt_n$$

existe et représente une fonction $f(x)$ possédant les propriétés suivantes : $f(x)$ est non identiquement nulle, indéfiniment dérivable sur $\mathbb{R}$, et

$$|f^{(n)}(x)| \leq M_n e^{-A(|x|)} \quad (n \geq 0),$$

où

$$A(x) = \sup_{y \geq 0} \left(xy - y \sum_{\mu_n y > 1} \mu_n - y^2 \sum_{\mu_n y \leq 1} \mu_n^2 \right) \quad (x > 0).$$

On peut aussi écrire

$$|f^{(n)}(x)| \leq e^n M_n e^{-B(|x|)} \quad (n \geq 0),$$

où

$$B(x) = \int_0^x m(y) dy \quad (x > 0),$$

$m(y)$ étant la fonction inverse de la fonction $p(x) = (1/2) \int_0^x \left(\sum_{\mu_n y \leq 2} \mu_n^2 \right) dy$.

La démonstration de ce théorème est essentiellement basée sur le fait que la transformée de Fourier de f est la restriction sur $\mathbb{R}$ de la fonction entière

$$F(z) = 4 \frac{\sin^2\left(\frac{z}{2}\right)}{z^2} \prod \frac{\sin \mu_n z}{\mu_n z}.$$

Nous avons utilisé cette même construction d'une fonction f pour démontrer que la classe $C\{M_n\}$ n'est pas quasi-analytique si $\sum \mu_n < \infty$, déjà en 1942. [Cette dernière démonstration a été reproduite dans notre livre sur les Séries adhérentes ⁽⁴⁾.]

Notons, enfin, que le procédé et les calculs employés par Bang ⁽⁵⁾ pour démontrer que la condition $\sum \mu_n = \infty$ suffit (si $\mu_n \downarrow$) pour que $C\{M_n\}$ soit quasi-analytique, procédé basé sur la formule de Gontcharoff, généralisant celle de Taylor, permet d'affirmer que :

Soit $L(r)$ une fonction croissante, et supposons que $\sum \mu_n = \infty$. Si, pour $a_n = o\left(\sum_{k=1}^n \mu_k\right)$, on a

$$\inf_n \left(\sum_{k=0}^n \frac{M_k}{k!} a_n^k \right) e^{-L(a_n)} = 0,$$

toute fonction satisfaisant aux inégalités

$$|f^{(n)}(x)| \leq M_n e^{-L(|x|)} \quad (n \geq 0),$$

est identiquement nulle.

Cette affirmation contient, comme cas particulier, la réciproque du théorème de Shilov, à savoir [voir ⁽²⁾] que $S(n^\alpha, n^\beta)$ est vide si $\alpha + \beta < 1$.

(1) GELFAND et SHILOV, *Fonctions généralisées* (en russe), II, Moscou, 1958.

(2) SHILOV, *Doklady Acad. Sc. U. R. S. S.*, 102, 1955, p. 893-896.

(3) BABENKO, *Trudy de la Société mathématique de Moscou*, 5, 1956, p. 523-542.

(4) MANDELBROJT, *Séries adhérentes. Régularisation des suites. Applications*, Gauthier-Villars, Paris, 1952.

(5) BANG, *Om quasi-analytiske Funktioner* Nyt Nordisk Forlag, 1946, Copenhague.

ANALYSE MATHÉMATIQUE ET THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur certaines fonctions à caractère arithmétique.* Note de M. **PIERRE BARRUCAND**, présentée par M. Henri Villat.

Soit

$$\theta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} x^{n^s} \quad \text{et} \quad \theta^s(x) = [\theta(x)]^s = \sum_{n=1}^{\infty} r_s(n) x^n,$$

s étant supposé réel et positif. Quand s est entier $r_s(n)$ n'est autre que le « nombre de représentations de n comme somme de s carrés »; sinon la signification de $r_s(n)$ semble purement analytique.

On a, t étant réel et positif, — si

$$(1) \quad R_s(t) = \sum_{n=1}^{\infty} r_s(n) \frac{t^n}{n!},$$

$$(1') \quad R_s(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_A e^{tx} \theta^s\left(\frac{1}{x}\right) \frac{dx}{x} = \int_A X dx,$$

le contour A étant une boucle partant de $-\infty$ et y revenant après avoir contourné le cercle unitaire $(0, 1)$ sans jamais y pénétrer, puisque celui-ci joue le rôle de « barrière » pour $\theta(x)$. Or le contour A peut être remplacé par un contour fermé qui entoure le cercle unitaire $(0, 1)$ et qui peut même le frôler en certains points à condition que X reste sommable aux environs de ces points; tels sont -1 et $\exp(\pm i\pi/3)$.

En particulier, nous définirons le contour B par $\log x = \pi e^{i\omega}$ et $-\pi/2 \leq \omega \leq \pi/2$. B est la partie extérieure d'une courbe qui ressemble à un limaçon crunodal; il part de $-1 - i0$ et termine à $-1 + i0$, et

$$(1'') \quad R_s(t) = \int_B X dx.$$

D'autre part, les fonctions de Bessel peuvent être définies par

$$\left(\frac{t}{k}\right)^{\frac{\nu}{2}} J_{\nu}(2\sqrt{kt}) = \frac{1}{2\pi i} \int_A e^{tx} e^{-\frac{k}{x}} x^{-\nu-1} dx.$$

Si ν est entier, A peut être remplacé par un contour fermé.

Nous définirons de même

$$(2) \quad J_{\nu}(t, k, \varphi) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C(\varphi)} \exp\left(tx - \frac{k}{x}\right) x^{-\nu-1} dx.$$

Le contour $C(\varphi)$ est la partie de circonférence unitaire (parcourue dans le sens direct) comprise entre $e^{-i\varphi}$ et $e^{+i\varphi}$, laissant donc 0 sur la gauche.

D'autre part, on a par la théorie des fonctions elliptiques

$$(3) \quad \theta(e^{-x}) = \sqrt{\frac{\pi}{x}} \theta\left(e^{-\frac{\pi^2}{x}}\right)$$

et partant

$$(4) \quad R_s(t) = \pi^{\frac{s}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_{\frac{s}{2}-1}^*(t, \pi^2 n),$$

avec

$$(5) \quad \varphi_s^*(t, k) = \frac{1}{2\pi i} \int_A e^{tx} \exp\left(-\frac{k}{\log x}\right) \log^{-s-1}(x) \frac{dx}{x} = \int_A Y dx$$

mais nous avons aussi

$$(4') \quad R_s(t) = \pi^{\frac{s}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_{\frac{s}{2}-1}(t, \pi^2 n)$$

avec

$$(5') \quad \varphi_s(t, k) = \int_B Y dx.$$

Il est d'ailleurs facile de vérifier directement que

$$\sum_0^{\infty} r_s(n) \left[\varphi_{\frac{s}{2}-1}^*(t, \pi^2 n) - \varphi_{\frac{s}{2}-1}(t, \pi^2 n) \right] = 0.$$

Or la fonction $\varphi_s(t, k)$ définie par (5') est visiblement entière. Partant on a

$$(5'') \quad \varphi_s(t, k) = \sum c_n \frac{t^n}{n!},$$

avec

$$(6) \quad c_n = \frac{1}{2\pi i} \int_B x^n \exp\left(-\frac{k}{\log x}\right) \frac{dx}{x \log^{s+1}(x)}.$$

Remplaçons x par $e^{\pi y}$ il vient

$$(6') \quad c_n = \frac{\pi^{-s}}{2\pi i} \int_{C(\frac{\pi}{2})} e^{\pi n y} e^{-\frac{k}{\pi y}} y^{-s-1} dy = \pi J_s\left(\pi n, -\frac{k}{\pi}, \frac{\pi}{2}\right).$$

En rapprochant (5'') et (4') il vient une formule extrêmement curieuse, *sorte de série singulière*

$$(7) \quad r_s(m) = \pi \sum_0^{\infty} r_s(n) J_{\frac{s}{2}-1}\left(\pi m, \pi n, \frac{\pi}{2}\right).$$

Il est facile de voir que la série (7) est convergente.

D'ailleurs les « cols » correspondants à l'intégrale $\int \exp[tx - k/x] x^{-s-1} dx$ sont, quand k est nettement plus grand que t et v , fort éloignés du contour $C(\pi/2)$, ce qui montre bien la décroissance des $j(t, \pi^2 n, \pi/2)$.

Des séries analogues à la série (7) peuvent être construites à partir de

diverses fonctions « elliptiques et modulaires ». On a en particulier des séries faciles à former pour $\sigma_{2n+1}(m)$ et $H_k(m)$ si

$$\sigma_n(m) = \sum_{d|m} d^n \quad \text{et} \quad H_k(m) = \sum_{d|m} \chi(d),$$

la sommation s'étendant, comme d'usage, aux diviseurs de m et les $\chi(d)$ étant des caractères réels *modulo* k à la condition que $\chi(k-1) = -1$ ⁽¹⁾; tel est le cas par exemple si $k=3$ ou $k=7$. Des Notes ultérieures préciseront certaines propriétés des fonctions $R_s(t)$ et $J_s(t, k, \pi/2)$.

(1) A. P. GUINAND, *Ann. of Math. U. S. A.*, 42, 1941, p. 591-603.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes ergodiques.*

Note de M. **ANDRÉ RÉGNIER**, présentée par M. Georges Darmon.

Soit $\mathfrak{X}$ un espace vectoriel topologique localement convexe et un semi-groupe $T_s (s \in \mathbb{R}^+, \text{ ensemble des réels } \geq 0)$ de transformations linéaires continues de $\mathfrak{X}$ dans $\mathfrak{X}$. Nous supposons, $\mathfrak{X}^*$ étant l'espace des fonctionnelles linéaires continues sur $\mathfrak{X}$, que pour chaque $x \in \mathfrak{X}$, chaque $x^* \in \mathfrak{X}^*$ et chaque intervalle (a, b) de $\mathbb{R}^+$, on peut écrire

$$(1) \quad \left\langle x^*, \int_a^b T_s x ds \right\rangle = \int_a^b \langle x^*, T_s x \rangle ds,$$

où $\int_a^b T_s x ds \in \mathfrak{X}$ et où l'intégrale du second membre est supposée exister au sens de Lebesgue. Nous posons

$$(2) \quad S_t x = \frac{1}{t} \int_0^t T_s x ds$$

et nous ferons l'hypothèse que pour chaque $x \in \mathfrak{X}$ et chaque $t \in \mathbb{R}^+$:

$$(3) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t T_s (1 - T_t) x ds = 0.$$

Nous appellerons :

E l'ensemble des éléments ergodiques c'est-à-dire des x tels que $S_t x$ converge pour $t \rightarrow \infty$;

N l'ensemble des x tels que $\lim_{t \rightarrow \infty} S_t x = 0$;

F l'ensemble des points fixes de T_t ;

V_x la variété linéaire fermée engendrée par les $T_t x, t \in \mathbb{R}^+$;

P_x la fermeture topologique de l'ensemble des combinaisons linéaires finies $\sum \lambda_s T_s x, \sum \lambda_s = 1$;

W_x la fermeture topologique de l'ensemble des combinaisons linéaires finies $\sum \lambda_s T_s x, \sum \lambda_s = 0$.

E, N, F, V_x , W_x sont des variétés linéaires.

P_x est un plan parallèle à W_x et passant par x .

F, V_x , P_x , W_x sont fermés.

E, N, F, V_x , P_x , W_x , sont invariants.

LEMME. — W_x est la fermeture topologique de $N \cap V_x$.

THÉORÈME 1. — En supposant, pour un x donné, $N \cap V_x$ fermée on a :

I. $x \in E \Rightarrow P_x \cap F \neq 0 \Rightarrow P_x \cap E \neq 0$;

II. $x \in E$ et $x \notin N \Rightarrow V_x \cap F \neq 0 \Rightarrow V_x$ contient un y tel que $y \in E$ et $y \notin N$.

III. $x \in N \Rightarrow$ les $T_s x$ n'appartiennent pas tous à un hyperplan du sous-espace V_x .

THÉORÈME 2. — Si $N \cap V_x$ est fermée et si l'ordonné filtrant $S_i x$ possède une valeur d'adhérence alors $x \in E$.

COROLLAIRE 1. — Si $\mathfrak{X}$ est le dual $\mathfrak{B}^*$ d'un espace de Banach $\mathfrak{B}$, si sa topologie est la $\mathfrak{B}$ -topologie, si T_i est l'adjoint d'un semi-groupe faiblement mesurable de contractions de $\mathfrak{B}$, il suffira que $N \cap V_x$ soit fermée pour que $S_i x$ existe et $\mathfrak{B}$ -converge.

COROLLAIRE 2. — Si T_i est un semi-groupe faiblement mesurable de contractions d'un espace de Banach $\mathfrak{B}$, pour que tout $x \in \mathfrak{B}$ soit ergodique au sens de la topologie forte il faut et il suffit que la variété N^* des éléments x^* de $\mathfrak{B}^*$ tels que $S_i^* x^*$ $\mathfrak{B}$ -converge vers zéro soit $\mathfrak{B}$ -fermée.

THÉORIE DES GRAPHS. — *Chemins et circuits hamiltoniens des graphes complets*. Note (*) de M. PAUL CAMION, présentée par M. Georges Darmon.

Les résultats qui suivent sont relatifs à l'existence et l'unicité de chemins hamiltoniens et à l'existence de circuits hamiltoniens de graphe complet.

Les notations sont celles de M. Berge ⁽¹⁾.

Un graphe est défini par un ensemble X , dont les éléments x sont nommés sommets, et une application Γ de cet ensemble dans lui-même.

Arc : Tout couple $u = (x_i, x_j)$ tel que $x_j \in \Gamma x_i$; x_i est son extrémité initiale, x_j son extrémité terminale.

Chemin : Séquence d'arc telle que l'extrémité terminale de l'un d'eux est confondue avec l'extrémité initiale du suivant.

Circuit : Chemin tel que l'extrémité terminale du dernier arc de la séquence est confondue avec l'extrémité initiale du premier arc.

Chemin élémentaire : Chemin dont tout sommet appartient au plus à deux arcs.

Circuit élémentaire : Circuit dont tout sommet appartient à deux arcs.

Chemin hamiltonien : Chemin élémentaire μ tel que $x \in X \Rightarrow x \in \mu$.

Circuit hamiltonien : Circuit élémentaire ν tel que $x \in X \Rightarrow x \in \nu$.

Graphe complet : $(x_i, x_j) \in U \Rightarrow (x_j, x_i) \in U$.

Graphe fortement connexe : Il existe un chemin allant de tout sommet à tout autre.

Fermure transitive : $\hat{\Gamma}x = \{x\} \cup \Gamma x \cup \Gamma^2 x \cup \dots \cup \Gamma^n x \dots$

Arborescence de racine x_1 : Sous-ensemble d'arcs tel que x_1 n'est l'extrémité terminale d'aucun arc.

$x \neq x_1, x \in X \Rightarrow x$ est l'extrémité terminale d'un arc et un seul. Il n'existe pas de circuits.

Sommet pendant : Sommet de l'arborescence qui n'est l'extrémité initiale d'aucun arc.

Graphe total : S'il n'existe pas un chemin allant de x à y il en existe un allant de y à x .

1. RAPPEL. — THÉORÈME DE KÖNIG. — *Si le graphe est complet, il existe un chemin hamiltonien* ⁽¹⁾.

2. THÉORÈME 1. — *Un graphe complet admet un chemin hamiltonien et un seul, si et seulement si il est sans circuit.*

Condition suffisante. — Deux chemins hamiltoniens définiraient deux permutations des n sommets qui différeraient au moins par une inversion il existerait donc un circuit.

Condition nécessaire. — Un circuit élémentaire $\mu_1 = [a_1, \dots, a_i, \dots, a_1]$ fournit deux chemins $\mu'_1 = [a_1, \dots, a_i]$ et $\mu''_1 = [a_i, \dots, a_1]$ permettant

de construire, par la méthode donnée dans la démonstration du théorème de König ⁽¹⁾, deux chemins hamiltoniens différents.

COROLLAIRE. — Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un graphe sans circuit admette un chemin hamiltonien et un seul est qu'il soit total.

THÉORÈME. — Un graphe complet admet un circuit hamiltonien si et seulement si il est fortement connexe.

Condition nécessaire : Évidente.

Condition suffisante :

a. Il existe un circuit élémentaire μ_1 .

b. On adjoint tous les sommets possible à μ_1 qui devient μ_2 . circuit élémentaire.

c. Soit $B \cup C$ l'ensemble des sommets non adjoints :

$b \in B$ s'il existe un arc allant de b à μ_2 ;

$c \in C$ s'il existe un arc allant de μ_2 à c .

On peut montrer que $B \cap C = \emptyset$.

d. B et C ne peuvent être vides que simultanément ⁽²⁾.

e. Il existe un arc allant de C à B, soit (c_i, b_j) ⁽²⁾.

f. $(a_h, a_{h+1}) \in \mu_2 \Rightarrow \begin{cases} (a_h, c_i) \in U, \\ b_j, a_{h+1}) \in U. \end{cases}$

On peut donc adjoindre c_i et b_j à μ_2 pour former μ_3 , circuit élémentaire.

g. On recommence au départ de μ_3 la procédure établie au départ de μ_1 .

h. On obtiendra finalement $B = \emptyset$, $C = \emptyset$.

COROLLAIRE 1. — Une condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe dans (X, Γ) , graphe complet, un chemin hamiltonien d'extrémité initiale x_1 est que $\hat{\Gamma}x_1 = X$.

Appliquer le théorème 1 au graphe $(X \cup \{y\}, \Delta)$ où

$$\Delta x_1 = \Gamma x \quad \Delta x = \Gamma x \cup \{y\}; \quad x \in X \quad \text{et} \quad \Delta y = x_1.$$

COROLLAIRE 2. — Une condition nécessaire et suffisante pour que (X, Γ) , graphe complet, admette un chemin hamiltonien d'extrémité initiale x_1 et ayant son extrémité terminale dans un sous-ensemble de sommets $A \subseteq X$, est qu'il existe une arborescence de racine x_1 , dont l'ensemble des sommets pendants B soit contenu dans A.

$\hat{\Gamma}x_1 = X \Rightarrow$ il existe une arborescence de racine x_1 , on peut construire un chemin hamiltonien en transformant cette arborescence et l'on montre que son extrémité terminale appartiendra à l'ensemble des sommets pendants.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) CL. BERGE, *Théorie des graphes et ses applications*, Dunod, 1958

(2) B. ROY, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 399.

CALCUL DES PROBABILITÉS ET ÉCONOMIQUE. — *Variables et processus stochastiques de Pareto-Lévy, et la répartition des revenus.* Note de M. BENOÎT MANDELBROT, présentée par M. Maurice Fréchet.

La Communication de M. Fréchet ⁽¹⁾ nous fournit une occasion de mentionner une troisième motivation du choix des variables aléatoires de PL, et de préciser quelques détails de la théorie esquissée dans notre précédente Note ⁽²⁾ [voir aussi ⁽³⁾].

1. *Concernant les revenus négatifs.* — M. Fréchet, comme plusieurs autres personnes, signale l'inconvénient qu'il paraît y avoir, à interpoler la loi de répartition des revenus par une densité $p(u)$ qui reste positive pour tout $u < 0$. Précisons que, lorsque $u \rightarrow -\infty$, $p(u)$ décroît plus vite que toute exponentielle $\exp(-s|u|)$, où $s > 0$. Ce résultat non classique s'obtient en remplaçant la fonction caractéristique $\varphi(\zeta)$ par la fonction génératrice bilatérale, $G(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-su) p(u) du$, dont on peut ⁽⁴⁾ démontrer qu'elle converge si $s > 0$, pour une variable aléatoire de PL; c'est

$$G(s) = \exp[Ms + cs^2] \quad \text{pour tout } s > 0.$$

De façon générale, la théorie de PL est un des rares cas où $G(s)$ est d'emploi plus commode que $\varphi(\zeta)$, bien que $p(u) > 0$ pour tout u .

Ainsi, l'inconvénient qu'il y a à utiliser la loi de PL n'est pas plus grave, *a priori*, que celui qu'il y a à interpoler par une loi normale des quantités positives telles que la taille des conscrits. [On pourrait même aller plus loin, et dire qu'il n'y a que des avantages à ce qu'une même formule, c'est-à-dire une même théorie, couvre à la fois les revenus positifs élevés et les pertes (tandis que les revenus moyens suivraient un mécanisme différent des revenus extrêmes). Toutefois, nous n'insisterons pas, car nous nous réservons d'utiliser la loi de PL pour d'autres phénomènes où les valeurs négatives sont absurdes].

2. *Concernant la conjecture que $\log U$ est une variable aussi « naturelle » que U lui-même.* — M. Fréchet signale que cette conjecture permet des explications très élémentaires de la loi de Pareto, et en donne un exemple. En un sens, on peut dire que le modèle de Champernowne (1953), cité dans ⁽²⁾ est une justification de la formule que M. Fréchet avait proposée dès 1939; la courbe de M. Fréchet présente un angle pour $u = \text{médiane}(U)$; Champernowne n'arrondit cet angle que grâce à l'introduction d'un grand nombre de paramètres pratiquement impossibles à observer.

L'utilisation de $\log U$ paraît assez raisonnable dans le cadre d'une théorie de la répartition des salaires, dans une hiérarchie très stricte ⁽⁵⁾. Mais, dans le cas général, une valeur élevée de u est *a priori* typiquement la somme de plusieurs composantes. Il est donc indispensable que la théorie ait son point de départ dans l'échelle additive des U . Mais, d'un autre

point de vue, l'usage de $\log U$, bien qu'injustifié, a été suffisamment fructueux pour qu'il soit désirable que la théorie y aboutisse à titre d'approximation. *Il nous semble que notre théorie, basée sur la loi de PL, est profondément différente de toutes les méthodes basées sur $\log U$, en ce qu'elle concilie ces deux exigences.* C'est cette propriété, et en particulier le dernier alinéa du n° 6 de ⁽²⁾, qui constituent le *théorème central de notre théorie*.

3. *Concernant le signe de $\alpha - 2$, et la dépendance entre les composantes additives de U .* — Plusieurs personnes se sont inquiétées de ce que notre théorie soit limitée à $\alpha < 2$. Cependant, il est plutôt satisfaisant d'obtenir tant à partir d'une théorie basée sur des hypothèses si faibles, en dehors de l'hypothèse d'indépendance des parties de U . D'ailleurs, l'indépendance paraît précisément plus raisonnable pour les sociétés sous-développées et les formes anciennes des sociétés développées, et celles-ci donnent $\alpha < 2$. Au contraire, pour les sociétés occidentales actuelles, pour lesquelles α est voisin de 2 ou supérieur à 2, l'indépendance serait une hypothèse absurde.

Ceci, et le n° 2, suggèrent une méthode possible pour *introduire la dépendance entre les parties du revenu*. On part du fait qu'une suite markovienne de PL, $U(t)$, où $U(t)$ est la somme de composantes $U_j(t)$ indépendantes, se comporte, pour u grand, comme une promenade au hasard de $\log U(t)$ [⁽²⁾, voir aussi l'erratum ⁽³⁾]. On suppose ensuite que la dépendance ne détruit pas le fait que $\log U(t)$ joue un rôle essentiel mais change la probabilité que $\log U(t)$ a d'augmenter, dans la promenade au hasard que cette quantité exerce. On peut ainsi obtenir toute valeur de α .

4. *Concernant une troisième motivation de la loi de PL. La régression dans une suite de PL markovienne et le problème de Ragnar Frisch généralisé.* — Il résulte de la construction du n° 7 de ⁽²⁾, que

$$E\{U(t+1)/u(t)\} = Q \cdot u(t) \quad \text{et} \quad E\{U(t)/u(t+1)\} = Q' \cdot u(t+1),$$

de plus, on montre que $Q \leq 1$ et que $Q' \leq 1$, pour un processus stationnaire.

Ce résultat continue de tenir s'il y a des vecteurs $\bar{V}_j$ le long des axes. [Mais la promenade au hasard du n° 6 de ⁽²⁾, et du n° 2 ci-dessus, ne vaut que s'il n'y a pas de vecteurs $\bar{V}_j$ le long de ces axes.]

Cette régression linéaire est étroitement liée au problème suivant posé par R. Frisch, et résolu par C. R. Rao et E. Fix ⁽⁴⁾. *On pose $X = aZ + A$ et $Y = bZ + B$, où A , B et Z sont des variables aléatoires indépendantes, et où a et b sont des nombres. On cherche les conditions sous lesquelles la régression de Y sur X est linéaire, en supposant que les premiers moments des variables aléatoires sont finis et même nuls quand ça ne change pas le raisonnement. On trouve qu'il est nécessaire et suffisant que Z , A et B soient des variables stables de valeur probable finie, c'est-à-dire ou bien des variables gaussiennes, ou bien des différences de variables de PL, arbitrairement pondérées. Si de plus on exige que $p(u)$ décroisse très vite, quand $u \rightarrow -\infty$, ces variables doivent être gaussiennes ou de PL.*

La construction du n° 7 de ⁽²⁾ généralise les expressions de R. Frisch, puisque, s'il y a des vecteurs $\bar{V}_j$ le long des axes, on peut écrire :

$$X(=U(t)) = \sum a_j Z_j + A \quad \text{et} \quad Y(=U(t+1)) = \sum b_j Z_j + B.$$

La condition nécessaire et suffisante se trouve rester la même.

Dès lors, admettons que la régression linéaire est un fait d'expérience, ou est une approximation désirable à l'expérience. Admettons aussi que la construction du n° 7 de ⁽²⁾ peut s'interpréter de façon intrinsèque, par exemple, en introduisant des fluctuations du taux de rendement de divers placements; ces taux dépendent des a_j et b_j et la régression doit rester linéaire, indépendamment de leurs valeurs. Admettons finalement que $p(u)$ ne peut être gaussienne, et doit décroître très vite quand $u \rightarrow -\infty$.

Alors, la suite des revenus annuels doit être une *suite de PL*, et le revenu annuel une *variable de PL*. C'est là une troisième motivation de notre conjecture fondamentale.

(1) M. FRÉCHET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1837.

(2) B. MANDELBROT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 613.

(3) Nous profitons de cette occasion pour signaler deux coquilles dans ⁽²⁾ : a. 2^e ligne du n° 3 : au lieu de OK, lire X = ; b. 2^e ligne de la page 615 : au lieu de $U(t+1) - u(t)$, lire $U(t+1)/u(t)$, ou plus exactement $[U(t+1) - M]/[u(t) - M]$.

Signalons également un petit point de terminologie : la loi de PL n'est qualifiée de « stable » dans la terminologie de P. Lévy, que dans le cas où $M = 0$; autrement, elle serait « quasi stable ». Cependant, Gnedenko et Kolmogoroff, utilisent « stable » dans les deux cas (voir leur *Limit distributions for sums of independent random variables*, traduction anglaise, 1954). Ceci a l'avantage de rendre les deux motivations du n° 3 de ⁽²⁾ absolument équivalentes.

(4) Voir, par exemple, théorème IV, page 7, de PALEY et WIENER, *Fourier Transforms in the Complex domain*, 1934.

(5) H. F. LYDALL, *Econometrica*, 27, 1959, p. 110. Cette théorie est formellement identique à la théorie de la fréquence des mots dans le discours (loi d'Estoup-Zipf), que nous avons suggérée dans *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1638, et considérablement développée depuis. Nous avions songé à un modèle du type de Lydall, mais ne l'avons pas publié, car l'utilisation de $\log U$ ne nous paraissait pas justifiable.

(6) C. R. RAO, *Econometrica*, 15, 1947, p. 245-249 (erratum, 17, 1949, p. 212); E. FIX, *Berkeley symp. on Math. Statistics and Probability*, 1949, p. 79-91. Voir aussi R. G. LAHA, *Annals of Math. Statistics*, 27, 1956, p. 187-1195. Ce problème de Frisch est très intimement lié à une « propriété caractéristique de la loi de probabilité » normale, étudiée par G. Darmais, dans *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1999.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Une méthode de « cinématique fonctionnelle » en hydrodynamique.* Note de M. JEAN-JACQUES MOREAU, présentée par M. Joseph Pérès.

Au mouvement d'un fluide incompressible sur un domaine fixe de l'espace est associé celui d'un hypersolide à nombre infini de dimensions. Une analogie étroite se révèle ainsi entre l'hydrodynamique et la mécanique élémentaire du solide à point fixe (avec ou sans amortissement selon que le fluide est, ou non, visqueux).

1. *Transport d'un champ vectoriel en moindre contrainte.* — Un fluide incompressible se meut sur un domaine fixe D , de frontière S , peut-être multiplement connexe, de l'espace à 3 dimensions $\{x\}$.

On appelle E l'espace des champs vectoriels continus sur $D \cup S$, tangentiels sur S , dérivables, à dérivées lipschitziennes, à divergence nulle sur D et qui, enfin, si D non borné, s'annulent à l'infini suffisamment vite pour la convergence des intégrales envisagées. On pose

$$(\mathbf{v}, \mathbf{w}) = \iiint_{x \in D} \mathbf{v}(x) \cdot \mathbf{w}(x) \, d\tau.$$

Soit $\mathbf{u} \in E$ le champ des vitesses du fluide; on note

$$\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla = \frac{\partial}{\partial t}.$$

On dira qu'un champ $\mathbf{v}$ dépendant du temps, $\mathbf{v} \in E$ pour tout t , est *transporté en moindre contrainte* par le fluide (en abrégé : m.c.), s'il existe une fonction scalaire φ de x et t telle que

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \text{grad } \varphi,$$

relation qui définit $\partial \mathbf{v} / \partial t$ à l'instant t lorsque $\mathbf{v}$ est connu à cet instant. En effet la détermination de φ s'ensuit par un problème de Neumann pour l'équation de Poisson :

$$\Delta \varphi = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial v_k}{\partial x_i}$$

(conséquence de la condition de divergence nulle). A chaque instant, $\partial \mathbf{v} / \partial t$ résulte ainsi de $\mathbf{v}$ par une opération linéaire ⁽¹⁾. Par suite, si plusieurs champs $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n$ sont transportés m.c., il en est de même de toute combinaison linéaire à coefficients constants; en outre on vérifie sans peine que le produit $\langle \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 \rangle$ est invariant au cours du temps. Le transport m.c. entre deux instants quelconques définit donc une application linéaire isométrique de E sur E . Il est commode d'exprimer cette constatation en langage cinématique. L'ensemble des $\mathbf{v} \in E$ qui, en tant que champs vectoriels sur $\{x\}$, sont indépendants du temps constitue, par définition,

l'hypersolide S_1 , de dimension infinie. Les $\mathbf{v} \in E$ qui sont transportés m.c. par le fluide constituent un second hypersolide, S_0 , en mouvement sur S_1 , avec coïncidence des éléments zéro. Pour un $\mathbf{v} \in E$, variable avec le temps de manière suffisamment régulière, on envisagera donc, comme en cinématique élémentaire, deux types de dérivées : l'une à x constant, ou *dérivée selon* S_1 :

$$\frac{d_1 \mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$$

et la *dérivée selon* S_0 :

$$\frac{d_0 \mathbf{v}}{dt} = \frac{d_1 \mathbf{v}}{dt} + \text{grad } \varphi \quad (\varphi \text{ tel que } \frac{d_0 \mathbf{v}}{dt} \in E).$$

On a alors

$$\frac{d_0 \mathbf{v}}{dt} = \frac{d_1 \mathbf{v}}{dt} + R(\mathbf{v}),$$

R joue le rôle du vecteur rotation de la cinématique élémentaire : c'est un opérateur linéaire, antisymétrique relativement à la métrique $\langle \cdot, \cdot \rangle$.

2. *Dynamique d'un fluide parfait.* — Si le fluide est parfait, soumis à des forces extérieures à potentiel, les équations de l'hydrodynamique expriment que son champ de vitesse $\mathbf{u} \in E$ est transporté m.c. ⁽²⁾, donc *fixe par rapport* à S_0 . L'analogie est évidente avec le mouvement d'un solide, sans frottement ni forces actives, autour d'un point fixe : S_0 serait le repère galiléen et S_1 le solide mobile ; $\mathbf{u}$ joue le rôle du moment cinétique, R celui du vecteur rotation ; la relation linéaire entre $\mathbf{u}$ et R se définit relativement à S_1 de manière indépendante du temps, tout comme se définit l'inertie d'un solide en mécanique élémentaire ⁽³⁾.

3. *Dynamique d'un fluide visqueux.* — Pour un fluide visqueux, on suppose $\mathbf{u}$ suffisamment différentiable et les équations de Navier donnent

$$(1) \quad \frac{d_0 \mathbf{u}}{dt} = \nu \Delta' \mathbf{u}.$$

où Δ' désigne l'opérateur

$$\Delta' \mathbf{u} = \Delta \mathbf{u} + \text{grad } \psi \quad (\psi \text{ tel que } \Delta' \mathbf{u} \in E).$$

On cerne une des difficultés de la dynamique des fluides visqueux lorsqu'on remarque que cet opérateur Δ' est indépendant du temps dans S_1 , donc variable dans S_0 selon un loi qui dépend de $\mathbf{u}$ lui-même. Il en serait exactement de même, en dimension 3, pour l'étude du mouvement d'un solide autour d'un point fixe avec amortissement visqueux : la loi linéaire reliant le moment d'amortissement au vecteur rotation (donc au moment cinétique) est alors définie *par rapport au solide*, d'après la forme de ce dernier, indépendamment du temps.

Comme illustration de ce mode d'étude, indiquons qu'on peut trouver une constante positive k , dépendant du domaine D , telle que

$$\langle \mathbf{u}, \Delta' \mathbf{u} \rangle = \langle \mathbf{u}, \Delta \mathbf{u} \rangle \leq -k \langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle.$$

Si $2T = \rho \langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle$ est la force vive du fluide il vient alors, en $\langle \rangle$ -multipliant par $\rho \mathbf{u}$ les deux membres de (1)

$$\frac{dT}{dt} \leq -2k\nu T,$$

d'où une majoration de l'énergie cinétique ⁽³⁾

$$T \leq T_0 \exp(-2k\nu t).$$

4. *Conclusion.* — Les méthodes que nous venons d'esquisser paraissent susceptibles des applications suivantes :

a. Examen qualitatif des solutions des équations de l'hydrodynamique et, notamment, étude de leur comportement lorsque $t \rightarrow +\infty$.

b. Résolutions numériques : le remplacement de S_0 et S_1 par des hypersolides à nombre fini de dimensions fournit la représentation approchée d'un fluide par un système à nombre fini de degrés de liberté.

c. Il s'imposera de reprendre la présente théorie sous des hypothèses plus faibles, c'est-à-dire au sein d'un prolongement convenable de l'espace E , en reformulant dans ce cadre les équations de la dynamique des fluides visqueux. Les solutions trouvées dans l'espace prolongé, même non réalisables comme champs de vitesses réguliers sur D , n'en seront pas moins significatives au point de vue physique si elles permettent la prévision des observables (pressions sur les obstacles, transport de petits corps en suspension, etc.).

(1) La dénomination de transport en *moindre contrainte* se justifie par le fait que, de toutes les valeurs de $\partial \mathbf{v} / \partial t$ compatibles avec le maintien de $\mathbf{v}$ dans E , la valeur en question rend $\langle \partial \mathbf{v} / \partial t, \partial \mathbf{v} / \partial t \rangle$ minimum.

(2) La propriété extrême du transport m. c. exprime alors, pour ce système mécanique, le *principe de moindre contrainte de Gauss*.

(3) Cf., pour le cas bidimensionnel, J. KAMPÉ DE FÉRIET, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1096 et, pour le cas tridimensionnel, S. K. LAKSHMANA RAO, *Proc. Ind. Acad. Sc. (A)*, 44, 1956, p. 6-14.

RELATIVITÉ. — *Sur la solution de l'équation d'Einstein* $g_{\mu\nu;\rho} = 0$.

Note (*) de M. **GEORG DAUTCOURT**, présentée par M. Louis de Broglie.

La solution du premier groupe des équations du champ unifié,

$$(1) \quad g_{\mu\nu;\rho} = g_{\mu\nu,\rho} - \Gamma_{\mu\rho}^{\sigma} g_{\sigma\nu} - \Gamma_{\rho\nu}^{\sigma} g_{\mu\sigma} = 0$$

relative à l'affinité $\Gamma_{\mu\nu}^{\rho}$ a été effectuée en principe par deux voies différentes. Premièrement, on peut, d'après la méthode de Tonnelat ⁽¹⁾ et de Hlavatý ⁽²⁾, décomposer $g_{\mu\nu}$ et $\Gamma_{\mu\nu}^{\rho}$ en parties symétrique et antisymétrique, et réduire alors les 64 équations (1) à 24 équations en $\Gamma_{\mu\nu}^{\rho}$. On résout ainsi ce système plus simple. Du point de vue d'une théorie unitaire, une seconde méthode dans laquelle cette décomposition est évitée paraît plus naturelle. Le $\Gamma_{\mu\nu}^{\rho}$ est alors déterminé directement comme fonction des $g_{\mu\nu}$ et des $g_{\nu\mu,\rho}$ non dissociés [Einstein et Kaufman ⁽³⁾, Tonnelat ⁽⁴⁾]. Toutefois, ce second procédé possède le grand désavantage, souligné déjà par Einstein et Kaufman ⁽³⁾, de n'être pas pratiquement utilisable pour le calcul des $\Gamma_{\mu\nu}^{\rho}$ pour un champ $g_{\mu\nu}$ donné.

Dans ce qui suit, une méthode de résolution effectif qui constitue une certaine simplification du travail de Tonnelat ⁽⁴⁾ et une modification du travail d'Einstein et Kaufman ⁽³⁾, sera présentée brièvement. En outre, nous allons clarifier la raison pour laquelle la méthode de solution faisant usage des grandeurs non dissociées n'est pas applicable dans le cas où la relation $4\gamma + 12\varphi = 3g$ existe entre les déterminants γ , φ et g de $g_{\mu\nu}$, $g_{\nu\mu}$ et $g_{\mu\nu}$.

Nous employons ici les notations de Tonnelat ⁽⁴⁾ :

$$A_{\hat{\mu}} = g_{\mu\sigma} g^{\sigma\tau} A_{\tau}, \quad A_{\check{\mu}} = g_{\sigma\mu} g^{\tau\sigma} A_{\tau}, \quad A_{\hat{\mu}} = g_{\mu\sigma} g^{\sigma\tau} A_{\hat{\tau}}, \quad \dots$$

Les relations suivantes sont valables :

$$(2) \quad A_{\hat{\mu}} + A_{\check{\mu}} = p A_{\hat{\mu}} + p A_{\check{\mu}} + 2(1-q) A_{\mu}, \quad A_{\hat{\mu}} = A_{\mu},$$

les invariants p et q étant définis par

$$(3) \quad p = \frac{4}{g} (\gamma - \varphi), \quad q = \frac{4}{g} (\gamma - \varphi).$$

Nous aurons aussi besoin de la seconde opération introduite par Tonnelat :

$$(4) \quad A_{\check{\mu}} = A_{\hat{\mu}} + A_{\mu}, \quad \text{avec} \quad A_{\check{\mu}} = p A_{\check{\mu}} + 2(2-q) A_{\mu}.$$

Nous posons alors

$$(5) \quad \Gamma_{\mu\nu\sigma} = \Gamma_{\mu\nu}^{\sigma} g_{\rho\sigma},$$

avec la relation réciproque $\Gamma_{\mu\nu}^{\rho} = g^{\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\sigma}$. De (1) on peut déduire facilement les relations

$$g_{\nu\hat{\mu},\sigma} = \Gamma_{\nu\hat{\mu}}^{\sigma} + \Gamma_{\sigma\hat{\mu}}^{\nu}, \quad g_{\mu\sigma,\nu} = \Gamma_{\mu\nu\sigma} + \Gamma_{\nu\sigma\mu}, \quad g_{\sigma\hat{\mu},\hat{\mu}} = \Gamma_{\sigma\hat{\mu}}^{\hat{\mu}} + \Gamma_{\hat{\mu}\hat{\mu}}^{\sigma}.$$

En combinant ces relations on obtient l'équation

$$(6) \quad \Gamma_{\mu\nu\sigma} + \Gamma_{\hat{\mu}\hat{\nu}\hat{\sigma}} = M_{\mu\nu\sigma}, \quad M_{\mu\nu\sigma} = \mathcal{G}_{\sigma\hat{\nu},\hat{\mu}} + \mathcal{G}_{\mu\sigma,\nu} - \mathcal{G}_{\nu\hat{\mu},\hat{\sigma}},$$

qui doit être résolue par rapport à $\Gamma_{\mu\nu\sigma}$. Pour obtenir la solution du système (6) nous devons d'abord remplacer, dans la partie gauche de (6), l'opération $\wedge$ par l'opération $\sim$. Dans ce but, nous ajoutons huit équations résultant de (6) par application multiple de l'opération $\wedge$. En tenant compte de (2) on obtient

$$(7) \quad \begin{cases} 2(4-3q)\Gamma_{\mu\nu\sigma} + p(\Gamma_{\hat{\mu}\hat{\nu}\hat{\sigma}} + \Gamma_{\mu\hat{\nu}\hat{\sigma}} + \Gamma_{\mu\nu\hat{\sigma}}) + \Gamma_{\hat{\mu}\hat{\nu}\hat{\sigma}} = N_{\mu\nu\sigma}, \\ N_{\mu\nu\sigma} = M_{\mu\nu\sigma} + M_{\hat{\mu}\hat{\nu}\hat{\sigma}} + M_{\mu\hat{\nu}\hat{\sigma}} + M_{\mu\nu\hat{\sigma}} + M_{\hat{\mu}\hat{\nu}\sigma} + M_{\mu\hat{\nu}\sigma} + M_{\mu\nu\hat{\sigma}} + M_{\hat{\mu}\hat{\nu}\sigma}. \end{cases}$$

A partir de cette équation on obtient, par application répétée de l'opération $\sim$ et en tenant compte de (5), un système de quatre équations pour les quatre quantités suivantes :

$$W = \Gamma_{\mu\nu\sigma}, \quad X = \Gamma_{\hat{\mu}\hat{\nu}\hat{\sigma}} + \Gamma_{\mu\hat{\nu}\hat{\sigma}} + \Gamma_{\mu\nu\hat{\sigma}}, \quad Y = \Gamma_{\hat{\mu}\hat{\nu}\sigma} + \Gamma_{\mu\hat{\nu}\sigma} + \Gamma_{\mu\nu\hat{\sigma}}, \quad Z = \Gamma_{\hat{\mu}\hat{\nu}\hat{\sigma}}.$$

Ces équations sont

$$(8) \quad \begin{cases} 2(4-3q)W & + pX & & + Z = N_W, \\ 6p(2-q)W & + (p^2 + 2[4-3q])X & + 2(2-q+p)Y & + 3pZ = N_X, \\ & 4(2-q)(2-q+p)X & + 2(4-3q+p[4-2q+p])Y & + 3p(p+1)Z = N_Y, \\ 8(2-q)^2W & + 4(2-q)^2pX & + 2p(2-q)(1+p)Y & + (2[4-3q] + 3p^2[p+1])Z = N_Z, \end{cases}$$

avec les abréviations

$$N_W = N_{\mu\nu\sigma}, \quad N_X = N_{\hat{\mu}\hat{\nu}\hat{\sigma}} + N_{\mu\hat{\nu}\hat{\sigma}} + N_{\mu\nu\hat{\sigma}}, \quad N_Y = N_{\hat{\mu}\hat{\nu}\sigma} + N_{\mu\hat{\nu}\sigma} + N_{\mu\nu\hat{\sigma}}, \quad N_Z = N_{\hat{\mu}\hat{\nu}\hat{\sigma}}.$$

La solution formelle de (6) par rapport à $W = \Gamma_{\mu\nu\sigma}$ est donnée par

$$\Gamma_{\mu\nu\sigma} = \frac{1}{D} (D_0 N_W + D_1 N_X + D_2 N_Y + D_3 N_Z).$$

D est le déterminant et $D_0, \dots, D_3$ sont les déterminants mineurs de la matrice des coefficients de (8). Pour D on trouve la valeur

$$(10) \quad \begin{cases} D = 4D_T(p+3-2q)(p+q)^2, & D_T = \frac{1}{16}(p+q)^4(a^2+b^2), \\ a = 4(p+q)^{-1}(2q-2-p), & b = 4(p+q)^{-1}(2q+p-4)\sqrt{\frac{p-q}{p+q}}. \end{cases}$$

D_T est la grandeur apparaissant chez Tonnelat ⁽¹⁾. On retrouve donc ici les cas exceptionnels indiqués déjà par Tonnelat ⁽¹⁾ ou Hlavatý ⁽²⁾, dans lesquels la relation (1) n'a pas, en général, de solution. Mais en plus, il semble ici que (1) n'a pas de solution aussi dans le cas $2q = p + q$, c'est-à-dire $4\gamma + 12\varphi = 3g$. Le facteur $p + 3 - 2q$ supplémentaire a été trouvé déjà par Tonnelat ⁽¹⁾. Évidemment la méthode de solution de (1) faisant usage des $g_{\mu\nu}$, $g_{\mu\nu,\rho}$ non dissociés ne sera pas directement applicable dans ce cas; toutefois, nous allons montrer que $p + 3 - 2q \neq 0$ n'est pas une condition réelle pour l'existence de la solution de (1).

Nous suivons la méthode de Einstein et Kaufman et nous étudions (1) dans le système des coordonnées, dans lequel $g_{\mu\alpha}g^{\alpha\nu}$ a localement une forme diagonale. Les éléments diagonaux sont alors les racines de l'équation séculaire

$$(11) \quad |g_{\mu\alpha}g^{\alpha\nu} - \delta_{\mu}^{\nu}\rho| = 0.$$

La forme explicite de cette équation est

$$(12) \quad \rho^4 - p\rho^3 + 2(q-1)\rho^2 - p\rho + 1 = 0$$

et les quatre racines sont

$$(13) \quad \rho_{1,2} = \frac{p}{4} - \frac{1}{4}K \pm \frac{1}{4}\sqrt{2p^2 - 8q - 2pK}, \quad \rho_{3,4} = \frac{p}{4} + \frac{1}{4}K \pm \frac{1}{4}\sqrt{2p^2 - 8q + 2pK}$$

avec $K = p^2 - 8q + 16$ et $\rho_1\rho_2 = \rho_3\rho_4 = 1$. Einstein et Kaufman ont montré que, sous les conditions physiquement nécessaires $g < 0$, $\gamma < 0$, on a

$$(14) \quad p^2 - 8q + 16 \geq 0, \quad (\rho_1 \text{ et } \rho_2 \text{ conjuguées complexes; } \rho_3 \text{ et } \rho_4 \text{ réels}).$$

Dans ce système de coordonnées l'opération $\wedge$ se réduit à une multiplication par la racine ρ correspondante. Par conséquent, on trouve pour (6)

$$(15) \quad \Gamma_{\mu\nu\sigma}(1 + \rho_{\mu}\rho_{\nu}\rho_{\sigma}) = M_{\mu\nu\sigma}.$$

La discussion relative à la présence du facteur $1 + \rho_{\mu}\rho_{\nu}\rho_{\sigma}$ montre que, sous les conditions (14), sa disparition est équivalente à la validité d'une des trois relations suivantes :

$$(16) \quad p + q = 0, \quad p = q = 2, \quad 2q = 3 + p.$$

Les deux premiers cas sont les cas exceptionnels trouvés par Tonnelat et Hlavatý, dans lesquels la relation (1) n'a pas, en général, de solution. Mais dans le cas de validité de la dernière relation (16) on constate que, à cause de (12), la partie droite de (15) s'annule aussi pour $\mu = \nu = \sigma = 1$ ou $\mu = \nu = \sigma = 2$:

$$M_{111} = g_{11,1}(\rho_1^2 + 1 - \rho_1) = 0,$$

$$M_{222} = g_{22,2}(\rho_2^2 + 1 - \rho_2) = 0,$$

et la quantité $(\rho_{1,2}^2 + 1 - \rho_{1,2})/(\rho_{1,2}^3 + 1)$ a pour $2q - p - 3 \rightarrow 0$ une limite finie. Il s'ensuit que $2q - p - 3 = 0$ n'est pas une condition réelle pour l'existence de la solution.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) M. A. TONNELAT, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81; 16, 1955, p. 21.

(2) V. HLAVATÝ, *Geometry of Einstein's Unified Field Theory*, Groningen, 1957, cf. aussi BOSE, *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 171.

(3) A. EINSTEIN et B. KAUFMAN, *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 230; cf. aussi STRAUS, *Rev. Mod. Phys.*, 21, 1949, p. 414.

(4) M. A. TONNELAT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2277.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La méthode des processus quasi réels en électrodynamique quantique.* Note (*) de M. **PAUL KESSLER**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous exposons un nouveau procédé de calcul pour les diagrammes de Feynman qui comportent un vertex correspondant à la diffusion d'un fermion extrême-relativiste avec émission d'un photon virtuel ou réel. Cette diffusion est traitée comme un processus « quasi réel », et nous démontrons la formule donnant la probabilité de ce processus.

Nous décrivons ici une méthode nouvelle de calcul s'appliquant à des processus de l'électrodynamique quantique où interviennent des particules extrême-relativistes. Nous bornons notre démonstration au cas où ces particules sont des fermions, c'est-à-dire essentiellement des électrons ou des mésons μ . (On pourra d'ailleurs étendre la méthode aux bosons.)

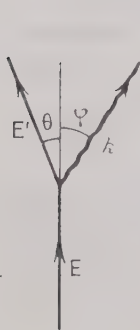


Fig. 1

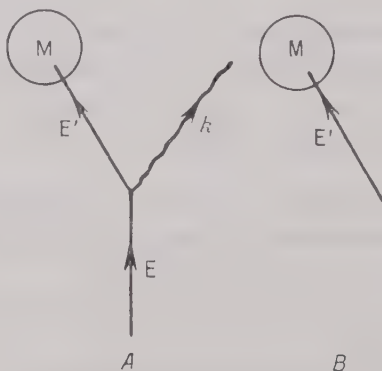


Fig. 2

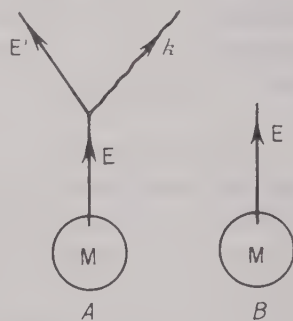


Fig. 3

Soit un processus représenté par un diagramme de Feynman comportant à l'une de ses extrémités un embranchement (vertex), qui correspond à la diffusion d'une particule avec émission d'un photon (fig. 1). Nous supposons que la particule est extrême-relativiste avant et après la diffusion ($E, E' \gg m$). Le diagramme restant peut être branché sur l'une quelconque des trois lignes partant du vertex. A ces trois possibilités de branchement correspondent les trois cas :

- 1° Le photon est dans un état virtuel; la particule entrante et la particule sortante sont dans un état réel;
- 2° La particule sortante seule est dans un état virtuel;
- 3° La particule entrante seule est dans un état virtuel.

Nous affirmons que dans les trois cas, nous sommes en présence d'un processus « quasi réel » auquel nous pouvons assigner avec une bonne approximation (d'autant meilleure que la particule est plus relativiste)

la probabilité

$$P(k) dk = \frac{2\alpha}{\pi} \left(\ln \frac{E}{m} \varphi_{\max} - \frac{1}{2} \right) \frac{dk}{k} \left(1 - \frac{k}{E} + \frac{k^2}{2E^2} \right),$$

où k est l'énergie du photon ($k = E - E'$), φ est l'angle d'émission du photon, lié à l'angle de diffusion θ de la particule par la relation $\varphi \sim (E'/k)\theta$.

La particule virtuelle pourra être considérée comme « quasi réelle » (ou le photon virtuel comme « quasi réel »), en ce sens que ses caractéristiques, notamment le rapport impulsion/énergie, sont très voisines de celles d'une particule réelle (ou d'un photon réel).

Cela revient à dire que si nous appelons A le processus total représenté par le diagramme, et B le processus tronqué (amputé du vertex), les sections efficaces de A et B seront reliées simplement par

$$\sigma_A = \int P(k) \sigma_B dk.$$

Nous allons démontrer ceci pour les trois cas.

1° *Le photon est virtuel.* — Nous retrouvons bien la formule de Williams et Weizsäcker, généralisée par Kessler et Kessler ⁽¹⁾.

2° *La particule sortante est virtuelle.* — Nous avons à comparer les sections efficaces correspondant aux deux diagrammes A et B de la figure 2.

Les règles de Feynman nous donnent

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{4\pi^2} \int \frac{d^3k}{k(\mathbf{p}'^2 - m^2)^2} |\mathbf{M}(\mathbf{p}' \cdot \boldsymbol{\Upsilon} + m)(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\Upsilon}) \varpi|^2; \quad \sigma_B = |\mathbf{M} \varpi'|^2,$$

où ϖ, ϖ' sont les spineurs de Dirac (normalisés à l'unité) représentant la particule entrante et sortante; $\mathbf{M}$ contient l'ensemble des facteurs communs aux éléments de matrice relatifs aux processus A et B. ($\mathbf{M}$ est évidemment un spineur adjoint.)

Compte tenu de $m \ll E, E'$, on a

$$\frac{d^3k}{k(\mathbf{p}'^2 - m^2)^2} \simeq 2\pi \frac{dk}{kE^2} \frac{\sin \varphi d\varphi}{\left(4 \sin^2 \frac{\varphi}{2} + \frac{m^2}{E^2}\right)^2} \simeq 2\pi \frac{dk}{kE^2} \frac{\varphi d\varphi}{\left(\varphi^2 + \frac{m^2}{E^2}\right)^2}.$$

Cette expression montre qu'on a à considérer essentiellement des valeurs de φ telles que $m/E \lesssim \varphi \ll 1$.

Il s'ensuit que nous pouvons obtenir une expression approchée du facteur $(\mathbf{p}' \cdot \boldsymbol{\Upsilon} + m)(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\Upsilon}) \varpi$ en négligeant d'une part les termes en m/E ou m/E' , et d'autre part en faisant un développement en série de puissances de φ dont on ne gardera que les termes d'ordre 1.

On obtient, suivant les deux cas de polarisation du photon :

a. $\vec{\varepsilon}$ parallèle au plan de diffusion :

$$(\mathbf{p}' \cdot \boldsymbol{\Upsilon} + m)(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\Upsilon}) \varpi_s \simeq (2E - k) \varphi \varpi'_s.$$

b. $\vec{\varepsilon}$ perpendiculaire au plan de diffusion :

$$(\mathbf{p}' \cdot \boldsymbol{\gamma} + m)(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\gamma}) \bar{w}_s \simeq ik \varphi w'_{s'}.$$

(Les indices s, s' utilisés sont relatifs aux deux orientations possibles du spin du fermion.)

En sommant sur les états de polarisation du photon, on a bien finalement

$$\begin{aligned} \sigma_A &= \frac{\alpha}{2\pi} \int \frac{\varphi^3 d\varphi}{\left(\varphi^2 + \frac{m^2}{E^2}\right)^2} \int \frac{dk}{k} \frac{(2E - k)^2 + k^2}{E^2} |\mathbf{M} w'|^2 \\ &= \frac{2\alpha}{\pi} \left(\ln \frac{E}{m} \varphi_{\max} - \frac{1}{2} \right) \int \frac{dk}{k} \left(1 - \frac{k}{E} + \frac{k^2}{2E^2} \right) \sigma_B. \end{aligned}$$

3° *La particule entrante est virtuelle.* — Les sections efficaces des processus A et B de la figure 3 sont

$$\sigma_A = \frac{\alpha}{(2\pi)^3} \iint \frac{d^3k d^3p'}{k(\mathbf{p}^2 - m^2)^2} |\bar{w}'(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\gamma})(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\gamma} + m)\mathbf{M}|^2; \quad \sigma_B = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3p |\bar{w}\mathbf{M}|^2.$$

On obtient

$$\begin{aligned} \frac{d^3k}{k(\mathbf{p}^2 - m^2)^2} &\simeq 2\pi \frac{dk}{k} \frac{E'^2}{E^4} \frac{\varphi d\varphi}{\left(\varphi^2 + \frac{m^2}{E^2}\right)^2}, \\ \bar{w}'_s(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\gamma})(\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\gamma} + m) &\simeq \begin{cases} \left(\frac{E}{E'}\right) (2E - k) \varphi \bar{w}_s & \text{pour } \vec{\varepsilon}_{\parallel} \text{ au plan,} \\ i\left(\frac{E}{E'}\right) k \varphi \bar{w}_{s'} & \text{pour } \vec{\varepsilon}_{\perp} \text{ au plan.} \end{cases} \end{aligned}$$

Si l'on tient compte du fait que, pour $\vec{k}$ fixe, $d^3p' = d^3p$; et d'autre part que E est en réalité une constante (déterminée par l'énergie initiale du processus A ou B), on a

$$\begin{aligned} \sigma_A &= \frac{\alpha}{(2\pi)^4} \int \frac{\varphi^3 d\varphi}{\left(\varphi^2 + \frac{m^2}{E^2}\right)^2} \int \frac{dk}{k} \frac{(2E - k)^2 + k^2}{E^2} \int d^3p |\bar{w}\mathbf{M}|^2 \\ &= \frac{2\alpha}{\pi} \left(\ln \frac{E}{m} \varphi_{\max} - \frac{1}{2} \right) \left[\int \frac{dk}{k} \left(1 - \frac{k}{E} + \frac{k^2}{2E^2} \right) \right] \sigma_B. \end{aligned}$$

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) D. KESSLER et P. KESSLER, *Nuovo Cimento*, 4, 1956, p. 601; *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1896.

CHRONOMÉTRIE HERTZIENNE. — *Comparaison à distance d'étalons atomiques de fréquence au moyen d'émissions sur ondes myriamétriques.* Note (*) de MM. **BERNARD DECAUX** et **ANDRÉ GABRY**, présentée par M. André Danjon.

Les étalons à césium du C. N. E. T. (Bagneux) et du N. P. L. (Teddington) ont été comparés depuis le mois de mars 1959 par mesure simultanée de la fréquence de l'émetteur de Rugby (GBR) 16 kHz. Les différences moyennes constatées sont de l'ordre de 1.10^{-10} .

La comparaison internationale des divers étalons atomiques de fréquence en service présente un intérêt très important pour l'étude d'une éventuelle définition de l'unité de temps par rapport aux phénomènes de résonance atomique ou moléculaire. Elle a été recommandée par le Comité Consultatif International pour la Définition de la Seconde, créé par le Comité International des Poids et Mesures, avec la coopération de l'Union Radio-scientifique Internationale. Plusieurs opérations de ce genre ont été réalisées entre le résonateur à césium du National Physical Laboratory et des « atomichrons » (également à césium) construits par la National Company Inc., soit en local ⁽¹⁾, soit à travers l'Atlantique ⁽²⁾, ⁽³⁾. Ayant à notre disposition depuis deux ans un atomichron, nous avons entrepris de le comparer au résonateur du N. P. L.

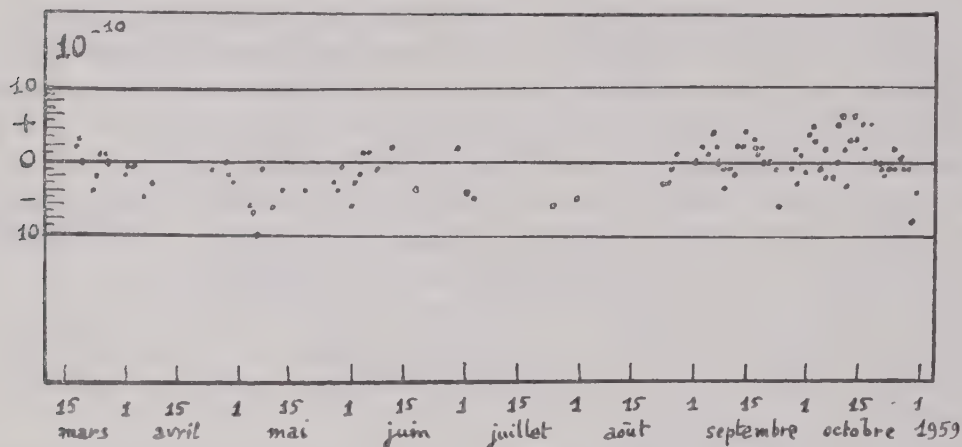
La comparaison à distance peut s'effectuer par la mesure simultanée, par rapport aux deux étalons, d'un même émetteur stable, soit par ses signaux horaires ⁽⁴⁾, soit par sa fréquence. Les émissions de fréquences étalon, maintenant bien organisées, sont précieuses pour de telles expériences; mais la plupart d'entre elles fonctionnent sur ondes décamétriques, et se trouvent ainsi influencées par les phénomènes de propagation ionosphérique qui réduisent notablement la précision obtenue ⁽⁵⁾. C'est pourquoi nous avons choisi une émission à ondes myriamétriques [Rugby (GBR) 16 kHz] qui avait déjà servi pour les comparaisons transatlantiques. Avec ces fréquences très basses, les signaux horaires existants n'ont pas une définition suffisamment fine, et c'est la fréquence elle-même qu'on emploie.

La méthode utilisée à Bagneux comporte l'enregistrement continu de la phase relative entre la fréquence de l'émission et celle d'un oscillateur étalon local à quartz, lui-même comparé à l'atomichron. L'émission se trouvant découpée par des signaux télégraphiques, il est nécessaire que l'enregistreur conserve, entre deux signaux, la mémoire de la phase du signal précédent. Dans ce but un servomécanisme amène automatiquement un déphaseur local en coïncidence avec la phase des signaux, et reste immobile dans les intervalles. La différence de fréquence entre l'étalon local et l'émission se déduit du glissement de phase pendant un temps

déterminé; il est facile, en quelques heures, d'apprécier $1 \cdot 10^{-10}$ (ce qui correspond sensiblement à $10 \mu\text{s}/\text{jour}$).

L'enregistrement de la phase présente de sérieuses irrégularités durant le jour et plus spécialement au moment du lever et du coucher du Soleil; c'est pourquoi les mesures n'ont porté que sur les portions d'enregistrement effectuées la nuit.

La fréquence de l'oscillateur pilotant l'émetteur de Rugby est mesurée chaque jour au N. P. L. par rapport au résonateur au césium; les valeurs en sont publiées en fonction du temps des éphémérides. Pour retrouver



Différences : atomichron C. N. E. T. moins résonateur N. P. L., en 10^{-10} , mesurées de mars à octobre 1959 par enregistrement de phase de l'émetteur de Rugby (GBR) 16 kHz.

la valeur utilisée habituellement il y a lieu d'y ajouter $65 \cdot 10^{-10}$; de plus, pour tenir compte du rapport de fréquences adopté dans l'atomichron entre la résonance du césium et son oscillateur à quartz asservi, nous avons ajouté la correction de $9 \cdot 10^{-10}$ déjà adoptée dans les comparaisons antérieures ⁽²⁾. Les interpolations nécessitées par les décalages d'heures entre les diverses opérations expérimentales ont été effectuées. L'une de ces interpolations, due à l'emploi à Bagnex d'un étalon local à quartz pour l'enregistrement de la phase, peut être éliminée en pilotant directement l'appareillage de mesure par l'atomichron; on supprime ainsi l'étalon intermédiaire et l'influence de ses fluctuations. Une expérience prolongée durant une nuit entière en a montré la possibilité.

Les enregistrements se poursuivent depuis le mois de mars 1959; le graphique ci-dessus représente l'ensemble des résultats obtenus. Diverses difficultés expérimentales et de propagation ont restreint le nombre des mesures des premiers mois. A partir de la fin d'août on dispose pratiquement des résultats de tous les jours, et les moyennes des valeurs

mesurées pendant les deux derniers mois sont les suivantes :

Septembre : $+ 0,3 \cdot 10^{-10}$ (écart quadratique moyen $2,2 \cdot 10^{-10}$);

Octobre : $+ 0,8 \cdot 10^{-10}$ (écart quadratique moyen $3,2 \cdot 10^{-10}$).

Pour l'ensemble des mesures effectuées au cours de 8 mois, la valeur moyenne serait :

— $0,6 \cdot 10^{-10}$ (écart quadratique moyen $3,1 \cdot 10^{-10}$).

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(¹) L. ESSEN, J. V. L. PARRY, J. H. HOLLOWAY, W. W. MAINBERGER, F. H. REDER et G. M. R. WINCKLER, *Nature*, 182, 1958, p. 41.

(²) L. ESSEN, J. V. L. PARRY et J. A. PIERCE, *Nature*, 180, 1957, p. 526.

(³) J. A. PIERCE, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 45, 1957, p. 794.

(⁴) A. et N. STOYKO, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 235 et 247, 1958, p. 182.

(⁵) B. DECAUX et M. CROUZARD, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 116.

(Centre National d'Études des Télécommunications,
Département Fréquences, Bagneux.)

THERMOCINÉTIQUE. — *A propos des deux formes de solution de l'équation de la chaleur.* Note (*) de M. **PIERRE VERNOTTE**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Limitons-nous aux problèmes à une dimension.

La partie transitoire de la solution d'un problème de Thermocinétique, dans un système *limité*, se présente normalement sous la forme d'un développement en série de « solutions simples », produits d'une fonction trigonométrique de la variable géométrique x par une fonction exponentielle du temps t du type e^{-mt} , ce qui convient à merveille pour l'étude du phénomène aux grandes valeurs de t ; et, dans un système *illimité*, par une intégrale aux limites infinies où l'élément prépondérant est une exponentielle dont l'exposant, négatif, est le quotient, par t , du carré d'une expression linéaire en x , solution dont l'allure est caractéristique pour les valeurs de t relativement petites. Nous avons fortement attiré l'attention sur l'importance des temps brefs : or, si t est très petit, le milieu limité se comporte comme s'il était illimité, de sorte qu'on pourrait toujours étudier le comportement, aux petites valeurs du temps, de n'importe quel dispositif, en supposant illimité le premier milieu intéressé. Mais dès que le temps croît un peu, cette approximation devient vite insuffisante. Aussi avons-nous beaucoup insisté sur l'intérêt qu'aurait l'écriture de la solution en système limité, sous la forme introduite par les systèmes illimités, et nous en avons donné le moyen ⁽¹⁾ par l'usage de l'intégrale de Laplace qui suppose connue, de $-\infty$ à $+\infty$, la distribution initiale de température; cette distribution n'est donnée qu'à l'intérieur du système limité, mais on l'obtient hors de ces limites en calculant, comme nous l'avons alors indiqué, les valeurs que prend la série de Fourier représentative. Cela conduit parfois à des formules très élégantes, comme celle-ci qui représente, à un facteur près, les deux expressions du gradient de température dans un mur à température initiale uniforme refroidi par la mise brusque et le maintien de ses deux faces, à la température zéro :

$$(1) \quad \sqrt{\frac{\pi}{s}} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{r}{2} - p\pi\right)^2 \frac{s}{4}} \equiv 1 + 2 \sum_{1}^{\infty} \cos nr e^{-n^2 s}.$$

Cette formule, très surprenante *a priori*, appartient à la théorie de la fonction ζ_0 . Ici, $r = 2\pi x/d$, $s = \pi^2 Dt/d^2$ (d , épaisseur; D , diffusivité thermique).

Il est impossible, lorsque r est nul, de prévoir l'allure, pour s petit, de l'expression du second membre, et c'est le désagrément des séries de ce type, que de ne pas se prêter, par calcul *direct*, à une transformation permettant de répondre à la question posée. Il faut passer par une théorie

savante, quand elle existe, laquelle conduirait alors, par deux voies absolument différentes, aux deux formules, sans donc qu'on ait su passer de l'une à l'autre.

La solution, au moins approchée, consiste à traiter directement la série, somme discrète, comme voisine d'une intégrale s'étendant à l'infini. Ici, par la méthode des trapèzes, on a en effet, en négligeant les effets de courbure :

$$(2) \quad \int_0^{\infty} \cos rn e^{-sn^2} dn \simeq -\frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \cos nr e^{-n^2 s},$$

d'où l'on déduit

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos nr e^{-n^2 s} \simeq 2 \int_0^{\infty} \cos rn e^{-sn^2} dn \simeq 2\alpha \int_0^{\infty} e^{irn - sn^2} dn.$$

Un changement de variable évident met cette dernière intégrale sous la forme

$$\frac{1}{\sqrt{s}} e^{-\frac{r^2}{4s}} \left[\int_0^{\infty} e^{-u^2} du + \int_0^{\frac{ir}{\sqrt{s}}} e^{-u^2} du \right].$$

La seconde intégrale est une fonction impaire de $ir : \sqrt{s}$; c'est donc une imaginaire pure, qui disparaît dans la partie réelle, de sorte que, sachant que $\int_0^{\infty} e^{-u^2} du$ est égal à $\sqrt{\pi}/2$, on peut écrire la formule, valable pour r et s infiniment petits :

$$(3) \quad 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos nr e^{-n^2 s} \simeq \sqrt{\frac{\pi}{s}} e^{-\frac{r^2}{4s}}.$$

C'est bien à quoi se réduit la formule (1) quand on en prend la partie principale en faisant $p = 0$. On peut donc calculer la partie principale d'une série introduite en thermocinétique, au moyen d'une intégration, pourvu qu'on sache l'effectuer, au moins avec une certaine approximation.

Il semble qu'on devrait parvenir à une formule rigoureuse, en remplaçant l'équation (2) par le développement asymptotique dit *formule sommatoire d'Euler*. Malheureusement cette formule est inexacte lorsque les termes du développement sont tous nuls au moins à partir d'un certain rang. C'est précisément ce qui se présente ici et se présenterait dans tous ces problèmes, car ils contiennent en facteur les dérivées successives, pour $s = 0$, d'expressions du type $e^{-(a/s)}$.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) Cf. en particulier, *Publ. Scient. Techn. Min. Air*, fascicules série grise, nos 224 et 319.

THERMODYNAMIQUE. — *Cryométrie de divers chlorures métalliques dans l'eutectique LiF-KF*. Note (*) de M^{lle} **CHRISTIANE BOURLANGE** et M. **SAÛL ZIOLKIEWICZ**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Un certain nombre de chlorures métalliques étant solubles dans l'eutectique LiF-KF et stables à la température de fusion de ce solvant (jamais encore à notre connaissance utilisé en cryométrie), nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant d'étudier le comportement cryométrique de ces chlorures, en solution dans ce milieu.

Celui-ci possède les propriétés d'un solvant cryométrique correct : stabilité et non volatilité au point de fusion. Il donne en outre de bons paliers de solidification, bien reproductibles, à condition d'éliminer les surfusions qui sont fréquentes.

Travaillant donc en l'absence de surfusions et avec le système de mesure potentiométrique très sensible utilisé au laboratoire pour des investigations de ce genre, nous avons obtenu des reproductibilités supérieures au 1/10^e de degré. Le creuset et le protégé-couple utilisés étaient en platine.

L'eutectique LiF-KF est équimoléculaire comme l'ont établi Bergman et Dergunov (1). Ils ont situé son point de fusion à 492° alors que nos mesures nous ont donné 484°.

Afin de déterminer la chaleur de fusion de l'eutectique, nous avons utilisé divers corps dissous. C'est ainsi que les fluorures de baryum et de strontium nous ont donné des dépressions thermiques maximales et identiques, à molarité égale. Avec les fluorures de sodium et de calcium et le chlorure de potassium, nous avons obtenu des dépressions thermiques molaires différentes, mais toujours plus faibles. Ceci indique la formation de cristaux mixtes entre solvant et soluté, ainsi que l'un de nous a déjà eu l'occasion de le faire observer (2).

La chaleur de fusion retenue, est calculée à partir des résultats cryométriques obtenus avec BaF₂ et SrF₂ dont la solution dans l'eutectique LiF-KF, est idéale, par ailleurs, aux faibles concentrations étudiées.

Cette chaleur de fusion est de 2 930 cal/mol, la constante cryométrique est donc de 16,4.

Les chlorures métalliques utilisés comme corps dissous ont été, avant pesée, soigneusement déshydratés. Une fois mis en solution, nous avons évité toute surchauffe notable, en particulier pour le chlorure de zinc facilement décomposable.

La littérature signale le commencement de volatilisation de AgCl dès 360°. Nous n'avons rien observé de tel. Si, visuellement, le phénomène avait pu nous échapper, il n'aurait pas manqué de se manifester par l'évolution de la dépression thermique qui aurait diminué en fonction du temps. Disons par ailleurs, qu'ayant déterminé récemment la chaleur de fusion

de AgCl, M^{me} Blanc ⁽³⁾ a eu, aussi, l'occasion de constater la non-volatilité de ce sel à sa température de fusion, qu'elle a déterminée à 482° C.

Nos résultats expérimentaux sont traduits graphiquement (fig. 1) selon la représentation de Raoult qui fait apparaître, à la limite de dilution ($m = 0$) le nombre de particules dissoutes étrangères au solvant.

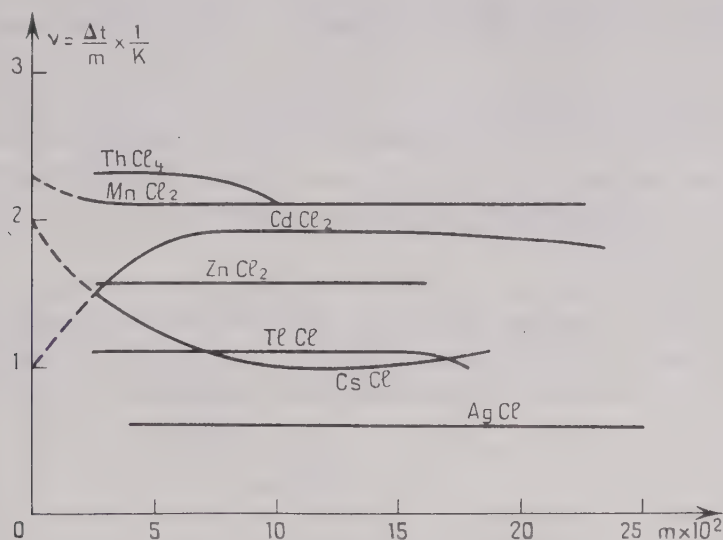


Fig. 1. — Courbes cryométriques.

Ces courbes montrent que, chlorure de césium excepté, aucun des chlorures métalliques ayant fait l'objet de cette étude, n'apparaît complètement dissocié à la limite de dilution. Certains (chlorure d'argent en particulier) le sont même si peu, qu'on peut se demander s'il n'y aurait pas formation de cristaux mixtes, empêchant la mise en évidence d'une dissociation, en réalité plus importante.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(¹) A. G. BERGMAN et E. P. DERGUNOV, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 31, 1941, p. 753.

(²) CH. BOURLANGE, *Thèse Doctorat*, Paris, 1958.

(³) M^{me} M. BLANC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 273.

DIÉLECTRIQUES. - *Propriétés générales des titanates de baryum au voisinage de la stœchiométrie.* Note (*) de MM. **GÉRARD LAPLUE**, **GEORGES MORINET** et **PIERRE PALLA** †, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

A partir de constituants d'une haute pureté, on a préparé diverses céramiques pour lesquelles le rapport TiO_2/BaO varie de 0,83 à 1,2, et l'on en donne les principales propriétés diélectriques et ferroélectriques.

Les divers travaux concernant le titanate de baryum polycristallin font apparaître des variations importantes dans les propriétés diélectriques des matériaux utilisés. Parmi les facteurs devant rendre compte de ces divergences, il faut tout particulièrement retenir les impuretés et les écarts à la stœchiométrie.

Afin d'éliminer l'influence des impuretés, nous avons utilisé des composants spectroscopiquement purs. Le carbonate de baryum peut être préparé facilement à un degré de pureté élevé. Par contre, il est plus difficile d'obtenir de l'oxyde de titane très pur. Pour réaliser cette condition,

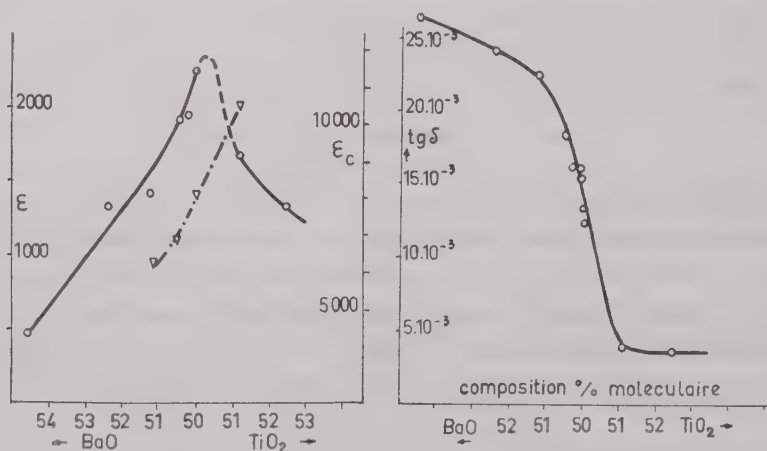


Fig. 1.

Fig. 2.

nous avons mis au point une méthode de préparation utilisant le tétrachlorure de titane qui, après addition d'huile de vaseline, est soumis à une distillation fractionnée. Après hydrolyse, le produit obtenu présente à l'analyse spectroscopique une pureté supérieure à celle de l'étalon Johnson-Matthey. Une étude faite sur ces céramiques nous a montré l'influence des températures et des temps de préfrittage et de frittage. En vue de rendre les résultats comparables, nous avons choisi des conditions d'élaboration qui conduisent aux meilleures propriétés. Le rôle de ces paramètres sera discuté ultérieurement. Les constituants, préalablement dosés et homogénéisés avec beaucoup de soins, sont soumis durant 1 h à un préfrittage à 1250° C. Le titanate de baryum est alors broyé et matricé sous forme

de disques de 10 mm de diamètre et 2 à 4 mm d'épaisseur. Les pastilles sont ensuite frittées à 1380° C pendant 2 h dans l'air, puis leurs faces sont argentées.

Les mesures de la constante diélectrique (ϵ) et de la tangente de l'angle de perte ($\text{tg } \delta$) sont effectuées sur un pont d'impédance. Les courbes permittivité-température sont obtenues directement à l'aide d'un montage mis au point au laboratoire et permettant l'enregistrement direct. Il est en effet illusoire de tracer la courbe $\epsilon = f(T)$, par points, la variation très rapide de la permittivité en fonction de la température, en particulier près de la transition au voisinage de 120° C, ne permettant pas une mesure précise au pont.

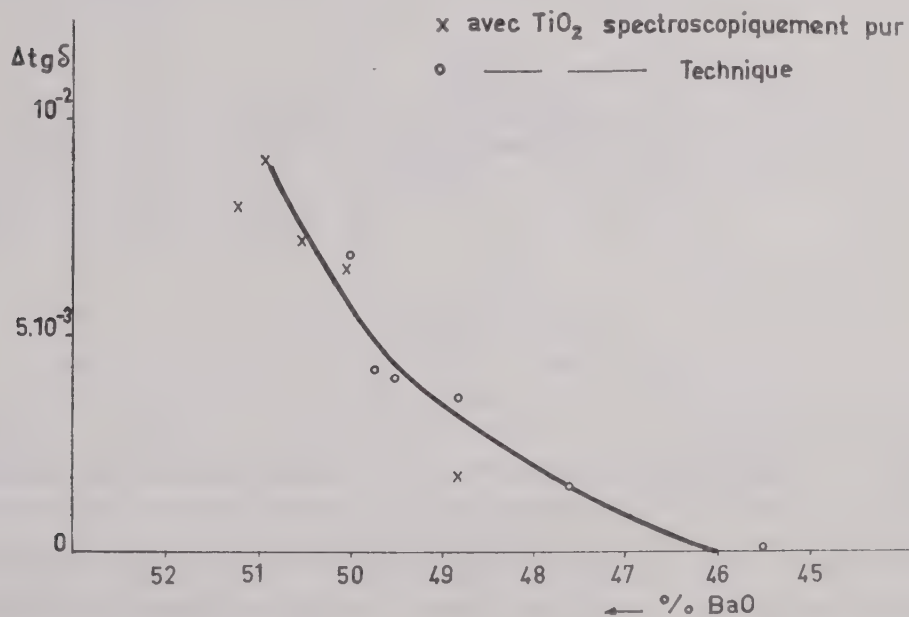


Fig. 3.

Les propriétés du titanate de baryum, stœchiométrique à la précision de nos dosages ($2 \cdot 10^{-3}$), sont les suivantes :

ϵ mesurée à la fréquence de 0,3 MHz et à 20° C : 2245;

$\text{tg } \delta$ obtenue dans les mêmes conditions : $12 \cdot 10^{-3}$.

Pour étudier l'influence de la composition, nous avons fait varier le pourcentage moléculaire de TiO_2 entre 45,5 et 54,5. La constante diélectrique, à 0,3 MHz et 20° C, présente un maximum accentué à la composition stœchiométrique (fig. 1). La décroissance de ϵ de part et d'autre de cette valeur est plus importante dans le cas des excès de baryum. Les diagrammes X obtenus sur ces matériaux n'ont pas mis en évidence de composés définis ⁽¹⁾; il s'agit d'une solution solide dans toute cette étendue. La permittivité à la température de Curie (ϵ_c) augmente avec la teneur en TiO_2 (fig. 1, ligne en tirets).

Un enrichissement des produits en oxyde de titane s'accompagne d'une décroissance très importante de la tangente de l'angle de perte au voisinage de la stœchiométrie (*fig. 2*). L'augmentation de $\operatorname{tg} \delta$ avec la fréquence est d'autant plus sensible que les matériaux sont plus riches en baryum. Dans la figure 3 ont été portés, en fonction de la composition, les différences entre les valeurs de $\operatorname{tg} \delta$ mesurées aux fréquences de 2 et de 0,3 MHz. On constate également qu'à partir de teneurs en TiO_2 d'environ 53 %, la valeur de $\operatorname{tg} \delta$ est pratiquement insensible à la fréquence, tout au moins dans la gamme étudiée. Le tracé des cycles d'hystérésis pour une fréquence de 50 Hz et sous un champ électrique appliqué de $15\,000\text{ V.cm}^{-1}$, met en

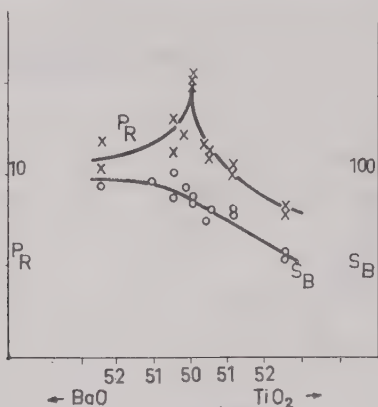


Fig. 4.

évidence une polarisation rémanente (P_r) maximum pour la composition stœchiométrique (*fig. 4*). Les pertes par hystérésis estimées d'après la surface (S_B) des cycles ($S_B = k \int E dP$), diminuent en même temps que la teneur en baryum. Comme il était prévisible, elles évoluent parallèlement avec le comportement de $\operatorname{tg} \delta$.

Nous indiquerons enfin, que les propriétés sont particulièrement stables en fonction du temps, pour les produits de composition 51,2 % en TiO_2 .

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) D. E. RASE et RUSTUM ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, n° 3, 1955, p. 102-113.

(Laboratoire du Magnétisme et de Physique du solide,
Bellevue, Seine-et-Oise.)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Aberration sphérique de lentilles électrostatiques de révolution pour des faisceaux de grande ouverture. Méthodes de mesure.* Note de MM. **ALBERT SEPTIER** et **MARCEL RUYTOOR**, présentée par M. Louis de Broglie.

Définitions. — Soient un point objet A situé sur l'axe d'une lentille L qui en donne une image gaussienne B dans le plan P_0 , α la demi-ouverture du faisceau issu de A. Pour chaque valeur α_i de α , l'image de A est un point B_i situé en avant de P_0 et, dans ce plan, on a une tache d'aberration de rayon ρ_i tel que

$$\rho_i = M [C_3 \alpha_i^3 + C_5 \alpha_i^5 + \dots],$$

en désignant par M le grandissement linéaire relatif aux points conjugués AB. Pour les faibles valeurs de α_i , le premier terme est seul important, ce qui permet de caractériser une lentille de distance focale f par une seule constante sans dimensions

$$C_3 = \frac{C_3}{f}.$$

De nombreux travaux ont été consacrés à la détermination de C_3 . Mais pour des faisceaux très ouverts ($\alpha \simeq 15^\circ$), comme ceux qui émergent de certaines sources d'ions intenses, les lentilles électrostatiques employées comme condenseur ont une aberration sphérique très forte : il est alors essentiel de connaître le rayon ρ dans le plan de Gauss, afin de déterminer les constantes C_3 et C_5 , et le rayon minimal r_m du cercle de meilleure mise au point situé en avant du plan de Gauss (c'est ce cercle qu'on fait coïncider avec le diaphragme de sortie du tube accélérateur qui suit la source lorsqu'on recherche la luminosité maximale).

Nous avons effectué cette étude pour différentes lentilles unipotentiellles en recherchant des structures ayant une aberration aussi faible que possible. Nous avons dû pour cela déterminer ρ , M, f et r_m .

Mesure de ρ et M. — Les lentilles étudiées sont de grande dimension : longueur de l'ordre de 20 cm, diaphragmes de 30 à 100 mm. Nous avons utilisé le banc d'optique déjà décrit ⁽¹⁾ : un déflecteur à champ électrique tournant permet de simuler un faisceau conique divergent creux issu d'un point A avec une demi-ouverture α variable de 0 à 15° . A une distance p de A, de l'ordre de 3,5 à 5 cm, on place le diaphragme d'entrée de la lentille L.

La trace circulaire du faisceau issu de L est observée sur un écran fluorescent E qui peut se déplacer dans l'enceinte à vide, et qui est photographiée de l'extérieur dans deux positions E_1 et E_2 , distantes de $D = 40$ cm telles que $AE_1 = 614$ mm et $AE_2 = 1014$ mm. On mesure sur les photo-

graphies obtenues, les rayons R_1 et R_2 des traces correspondant en E_1 et E_2 , à une ouverture α_i ; ces rayons sont comptés négativement lorsque le faisceau recoupe l'axe entre L et E_1 .

On peut ainsi calculer l'angle d'ouverture β_i du faisceau émergent $\operatorname{tg} \beta_i = (R_2 - R_1)/D$, et le grandissement $M = \operatorname{tg} \alpha_i / \operatorname{tg} \beta_i$, pour chaque valeur de α , en faisant varier la tension Φ_1 appliquée à la lentille; cette tension est prise sur un potentiomètre haute tension relié à la tension d'accélération Φ_0 des particules.

Pour différentes valeurs de α , on mesure R_1 en E_1 pour différentes polarisations $u = (\Phi_0 - \Phi_1)/\Phi_0$ de la lentille : on obtient ainsi des courbes semblables à celles de la figure 1, relative à la lentille schématisée sur la figure 2, pour $AE_1 = 614$ mm et $p = 38$ mm. On fait de même en E_2 .

Fig. 1.

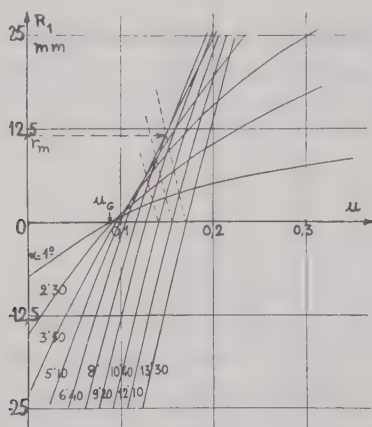


Fig. 2.

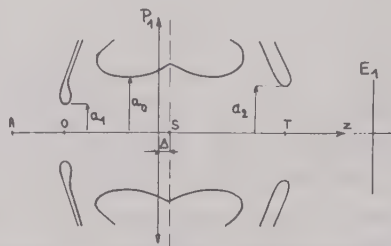


Fig. 1. — Rayon du faisceau creux dans le plan E_1 en fonction de la polarisation u , pour différentes ouvertures.

Fig. 2. — Lentille étudiée L_1 .

$AO = 38$, $AE_1 = 614$; $OS = 85$, $ST = 90$, $a_1 = 17,5$, $a_0 = 50$, $a_2 = 40$ mm.

Pour $u = 0$, la lentille mince équivalente est située en P_1 , avec $\Delta = 8$ mm.

Pour chaque valeur de α , on obtient ainsi avec précision la valeur de u conduisant à $R_1 = 0$. On extrapole pour $\alpha = 0$ et l'on détermine la polarisation u_0 telle que le plan image de Gauss se trouve confondu avec E_1 . Pour cette valeur de u_0 , on lit immédiatement sur le graphique les valeurs de ρ et l'on trace la courbe $\rho(z)$; en coordonnées logarithmiques, si la constante d'aberration C_s est négligeable, on doit obtenir une droite de pente 3 : c'est ce qui se produit pour la lentille de la figure 2 (fig. 3). Le graphique 1 permet de déterminer rapidement le rayon r_m du cercle de rétrécissement maximal : il suffit d'y reporter les valeurs absolues de R_1 (en pointillé sur la figure 1) et on lit immédiatement, pour un faisceau plein d'ouverture maximale $\alpha_{\max}$: le rayon r_m et la polarisation u_m pour laquelle la section du faisceau est minimum dans le plan de E_1 .

Détermination des éléments cardinaux. — Dans une lentille unipotentielle,

les deux distances focales objet et image sont égales, mais, si la lentille est dissymétrique, les plans principaux, confondus pour $u = 0$ dans un plan P_1 , ne se déplacent pas de façon symétrique par rapport à P_1 . Pour obtenir les éléments cardinaux des lentilles étudiées, nous utilisons un faisceau incident creux parallèle à l'axe, de rayon R_0 (3 mm environ) et en observons la trace en E_1 puis E_2 en fonction de u . Un calcul simple nous donne alors la position du foyer et du plan principal relatifs à la face de sortie, ainsi que la distance focale f . On renouvelle l'opération en retournant la lentille. Cette méthode donne une précision suffisante (3 à 5 % suivant les cas). La figure 4 montre les résultats obtenus avec la lentille

Fig. 3.

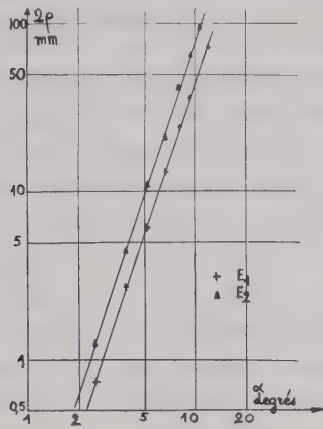
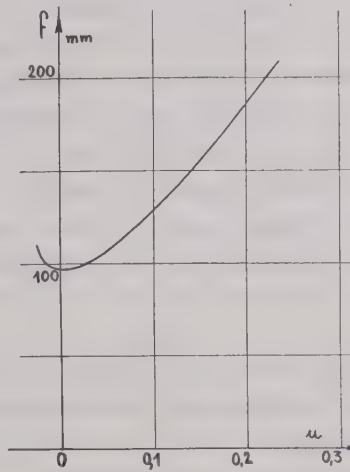
Fig. 3. — Aberration dans le plan de Gauss, lentille L_1 .

Fig. 4.

Fig. 4. — Distance focale de L_1 .

précédente, légèrement dissymétrique. Pour $u = 0$, les plans principaux iuraient se confondre en un plan P_1 situé à une distance $\Delta = 8$ mm en avant du plan médian de l'électrode centrale.

Calcul des constantes d'aberration. — La courbe de la figure 3 montre que C_3 intervient pratiquement seule jusqu'à $\alpha = 12^\circ$. Dans le plan de Gauss, le grandissement M , déterminé pour $\alpha = 1^\circ$ est de $M \simeq 3$, pour $u_G = 0,086$. La figure 4 nous donne $f = 123$ mm. On en tire $C_5 \simeq 13$. On retrouve une valeur très voisine en utilisant les courbes obtenues dans le plan E_2 situé à 1 m de Δ ($f \simeq 150$ mm). Pour $\alpha_{\max} = 14^\circ$, le rayon du cercle de meilleure mise au point est de $r_m = 12$ mm en E_1 (si $u_m = 0,145$) et $r_m = 19$ mm en E_2 , avec $u_m = 0,18$. Nous donnerons dans une prochaine publication les résultats de mesures effectuées sur différentes lentilles ayant une aberration plus faible.

(¹) A. SEPTIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1406.

(Laboratoire d'Électronique, Faculté des Sciences de Paris,
B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses.)

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Sur le rôle des électrons π dans la rotation magnétooptique des liaisons éthylénique et acétylénique.* Note (*) de MM. FERNAND GALLAIS et JEAN-FRANÇOIS LABARRE, présentée par M. Paul Pascal.

On propose, pour l'interprétation de la rotation magnéto-optique des liaisons éthylénique ou acétylénique, une méthode qui permet d'atteindre la contribution propre des électrons π indépendamment de tout support matériel. Cette contribution est particulièrement importante.

L'étude des alcènes et des alcines linéaires nous a permis d'évaluer la modification apportée à la rotation magnétique moléculaire d'un alcane par la création d'une liaison éthylénique ou acétylénique ⁽¹⁾, ⁽²⁾.

Alcènes. — Pour expliciter la différence $(A)_{\text{alc}} - (B) = 62 \mu\text{rad}$ qui existe entre la rotation d'un alcène et d'un alcane isologues, il faut décomposer un couple de carbures comme l'éthane et l'éthylène par exemple, en une somme de liaisons interatomiques suivant les principes proposés par ailleurs ⁽³⁾, la masse de chaque atome étant partagée également entre toutes les liaisons σ auxquelles celui-ci participe. Dans l'éthane, chaque atome C forme quatre liaisons σ par l'intermédiaire d'orbitales tétraédriques; dans l'éthylène il ne contracte que trois liaisons σ par l'intermédiaire d'orbitales trigonales mais forme en outre une liaison π . Dans ces conditions, on peut décomposer la rotation moléculaire des deux carbures de la manière suivante :

$$[\rho](C_2H_6) = [\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) + 6[\rho]\left(\frac{C}{4} - H\right),$$

$$[\rho](C_2H_4) = [\rho]\left(\frac{C}{3} - \frac{C}{3}\right) + 4[\rho]\left(\frac{C}{3} - H\right) + [\rho](\pi),$$

$[\rho](\pi)$ symbolisant la rotation due en propre aux électrons π indépendamment de tout support matériel. La rotation des liaisons tétraédriques $(C/4 - C/4)$ ($18,5_0 \mu\text{rad}$) et $(C/4 - H)$ ($27,2_3$) nous est déjà connue ⁽³⁾; celle des liaisons trigonales $(C/3 - C/3)$ et $(C/3 - H)$ ne l'est pas.

La différence entre ces liaisons σ trigonales et les liaisons σ tétraédriques tient essentiellement à ce que la masse de carbone qu'elles intéressent n'est pas la même et à ce que les électrons responsables de leur formation sont associés dans le premier cas à une orbitale sp^2 et dans le second cas à une orbitale sp^3 . On peut certainement, en première approximation, négliger le second facteur étant donné que la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone dans ces deux états d'hybridation est assez faible pour que les liaisons correspondantes soient presque de même nature.

Dans ces conditions, on peut admettre que

$$[\rho]\left(\frac{C}{3} - \frac{C}{3}\right) = \frac{4}{3}[\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) = \frac{4}{3} \times 18,5_0 = 24,7 \mu\text{rad}$$

ou, ce qui revient au même, écrire

$$[\rho]\left(\frac{C}{3} - \frac{C}{3}\right) = [\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) + 2\delta, \quad \text{avec } 2\delta = 24,7 - 18,5 = 6,2 \mu\text{rad}.$$

Par extension, nous admettons que

$$[\rho]\left(\frac{C}{3} - \frac{C}{4}\right) = [\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) + \delta \quad \text{et} \quad [\rho]\left(\frac{C}{3} - H\right) = [\rho]\left(\frac{C}{4} - H\right) + \delta,$$

ce qui revient à majorer de $\delta = 3,1 \mu\text{rad}$ la rotation de toute liaison $(C/4 - X)$ pour connaître celle de la liaison $(C/3 - X)$.

La rotation de l'éthylène s'exprime alors de la façon suivante :

$$[\rho](C_2H_4) = [\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) + 2\delta + 4[\rho]\left(\frac{C}{4} - H\right) + 4\delta + [\rho](\pi)$$

et, par suite,

$$[\rho](C_2H_4) - [\rho](C_2H_6) = (A)_{\text{enc}} - (B) = 6\delta + [\rho](\pi) - 2[\rho]\left(\frac{C}{4} - H\right).$$

Donc, pour une double liaison (en toute position autre que 2-3) :

$$6\delta + [\rho](\pi) = (A)_{\text{enc}} - (B) + 2[\rho]\left(\frac{C}{4} - H\right) = 6,2 + 2 \times 27,23 = 116,5 \mu\text{rad}$$

et par suite

$$[\rho](\pi) = 116,5 - 6 \times 3,1 \simeq 98 \mu\text{rad}.$$

Ce résultat fait apparaître d'une manière particulièrement frappante l'activité exceptionnelle des électrons π du point de vue de l'effet Faraday, celle-ci étant sans doute due à leur grande mobilité. Détachés ici de tout fragment pondérable, ils apportent en effet à la rotation moléculaire d'un alcène une contribution supérieure à celle de cinq liaisons $\sigma(C/4 - C/4)$.

Alcynes. — En décomposant la rotation magnétique moléculaire d'un alcyne, l'acétylène par exemple, de la même manière que celle d'un alcène, on peut écrire

$$[\rho](C_2H_2) = [\rho]\left(\frac{C}{2} - \frac{C}{2}\right) + 2[\rho]\left(\frac{C}{2} - H\right) + [\rho](\pi).$$

La rotation des liaisons *digonales* $(C/2 - C/2)$ et $(C/2 - H)$ est calculée comme celle des liaisons *trigonales* correspondantes. On trouve ainsi :

$$[\rho]\left(\frac{C}{2} - \frac{C}{2}\right) = \frac{4}{2}[\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) = 2 \times 18,5 = 37,0 \mu\text{rad}$$

ou encore

$$[\rho]\left(\frac{C}{2} - \frac{C}{2}\right) = [\rho]\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) + 2\delta', \quad \text{avec } 2\delta' = 37,0 - 18,5 = 18,5 \mu\text{rad}.$$

Par extension, nous admettons que

$$[\rho]\left(\frac{C}{2} - H\right) = [\rho]\left(\frac{C}{4} - H\right) + \delta.$$

ce qui revient à majorer de $\delta' = 9,25 \mu\text{rad}$ la rotation de toute liaison (C/4 — X) pour connaître celle de la liaison (C/2 — X).

La rotation de l'acétylène peut alors s'exprimer ainsi :

$$[\rho](\text{C}_2\text{H}_2) = [\rho]\left(\frac{\text{C}}{4} - \frac{\text{C}}{4}\right) + 2\delta' + 2[\rho]\left(\frac{\text{C}}{4} - \text{H}\right) + 2\delta' + [\rho](\pi),$$

d'où

$$(\text{A})_{\text{yne}} - (\text{B}) = 45,6 = [\rho](\text{C}_2\text{H}_2) - [\rho](\text{C}_2\text{H}_6) = 4\delta' + [\rho](\pi) - 4[\rho]\left(\frac{\text{C}}{4} - \text{H}\right).$$

Donc, pour une triple liaison (en toute position autre que 2-3) :

$$4\delta' + [\rho](\pi) = 45,6 + 4 \times 27,25 = 154,6 \mu\text{rad}$$

et par suite

$$[\rho](\pi) = 154,6 - 37,6 \simeq 118 \mu\text{rad},$$

ce qui correspond à une rotation de $118/2 = 59 \mu\text{rad}$ par paire d'électrons π . Les électrons π « acétyléniques » sont donc moins actifs que les électrons π « éthyléniques ». L'effet Faraday qui leur correspond demeure toutefois encore très intense puisque chaque paire de ces électrons apporte à la rotation de la molécule une contribution supérieure à celle de trois liaisons σ (C/4 — C/4).

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(¹) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1890.

(²) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2045.

(³) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.* (sous presses).

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Influence des neutrons rapides sur la recombinaison des paires « électron-trou » dans le germanium.* Note (*) de MM. NGUYEN VAN DONG et ANDRÉ BARRAUD, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons essayé de déterminer les positions des niveaux de recombinaison et les probabilités de capture des trous et des électrons dans le germanium des types N et P, à la suite des bombardements par des neutrons rapides.

Nous avons essayé de déterminer les positions des niveaux de recombinaison et les probabilités de capture des trous et des électrons dans le germanium de types N et P, à la suite des bombardements par des neutrons rapides.

Cristaux N. — On sait que l'équation de Shockley-Read donnant la durée de vie des porteurs minoritaires est indéterminée en ce qui concerne la position du niveau de recombinaison. Dans les travaux publiés jusqu'à présent, on a supposé que ce niveau est dans la moitié supérieure de la bande interdite. Ainsi, l'équipe d'Oak-Ridge (¹), en étudiant les variations de la durée de vie des porteurs minoritaires dans le germanium N en fonction du flux intégré des neutrons rapides, a trouvé que ce niveau est à 0,20 eV du bas de la bande de conduction. On a conclu alors que l'interstitiel neutre est responsable de la recombinaison.

Nous avons étudié sur un cristal N après une irradiation par des neutrons rapides d'un réacteur nucléaire, la durée de vie en fonction de la température (fig. 1). Cette étude nous a permis de lever l'indétermination sur le niveau des centres recombinants. En effet, si l'on écrit l'équation de Shockley-Read sous la forme

$$(1) \quad \tau = \tau_{p0} + \frac{\tau_0 N_0}{n_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

avec

$$\tau_0 N_0 = \tau_{p0} N_c \quad \text{ou} \quad \tau_{n0} N_v, \quad \varepsilon = E_c - E_t \quad \text{ou} \quad E_t - E_v.$$

Les paramètres écrits ici ont des notations classiques.

La courbe expérimentale $\tau = f(1/T)$ donne

$$\tau_{p0} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ s}; \quad \varepsilon = 0,23 \text{ eV}.$$

On calcule ensuite $\tau_0 N_0$ pour une température connue, ce qui donne

$$\tau_0 N_0 = 5,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ s} \quad (\text{à } 300^\circ \text{ K}).$$

Comme $\tau_{p0} N_0 = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}$, donc nettement supérieur à $\tau_0 N_0$, on déduit que

$$\tau_0 N_0 = \tau_{n0} N_v.$$

Le niveau des centres est donc dans la moitié inférieure de la bande interdite, distant de 0,23 eV du haut de la bande de valence.

On déduit de τ_{p0} et de τ_{n0} les probabilités de capture des électrons et des trous, connaissant la densité des défauts à l'aide des mesures de variation de résistivité. Nous avons trouvé ainsi

$$C_p = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}, \quad C_n = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}.$$

Cristaux P. — L'identification du niveau de recombinaison n'a pas été possible dans ce cas en utilisant la méthode précédente. En effet, l'étude de la variation de la durée de vie en fonction de la température après irradiation n'a pas permis d'atteindre le terme τ_{n0} (fig. 2, courbe A).

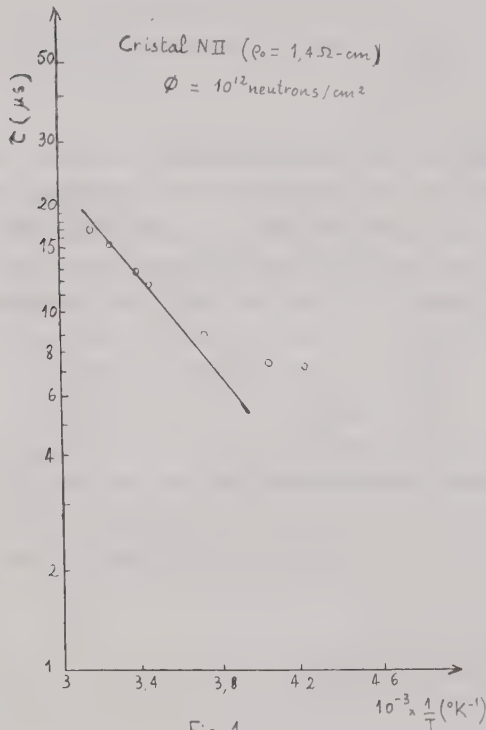


Fig 1

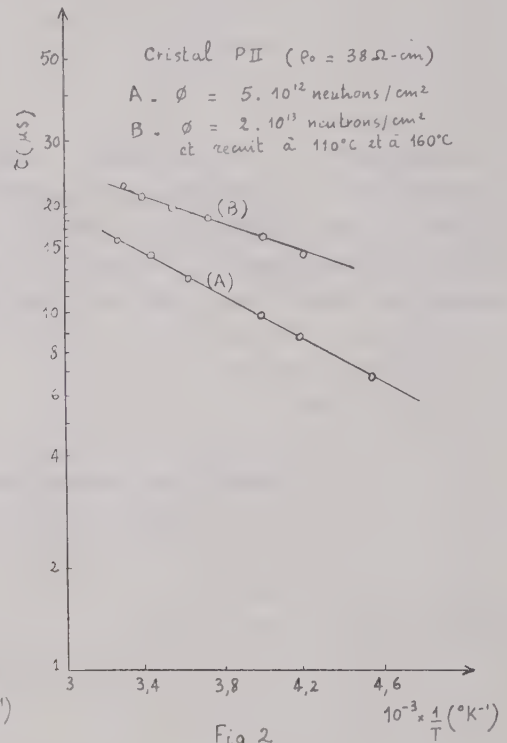


Fig 2

La valeur du niveau ainsi déterminée suggère qu'il est dans la moitié inférieure de la bande interdite; on trouve effectivement : $E_i - E_v = 0,07 \text{ eV}$. Cependant l'étude de la variation de la durée de vie en fonction du flux intégré des neutrons pour deux cristaux, nous donne un niveau nettement différent : $E_i - E_v = 0,26 \text{ eV}$ ⁽³⁾. Curtis et al. ⁽³⁾ ont observé également ce comportement anormal dans le germanium P. Ils ont essayé de l'expliquer en postulant que la recombinaison des paires « électron-trou » est régie par deux niveaux correspondant aux deux états d'ionisation de l'interstitiel. Nos expériences de recuit ne semblent pas confirmer ce point de vue. Après avoir été bombardés à des flux plus élevés faisant changer nettement la densité des porteurs libres, quelques cristaux ont été chauffés à 110°C puis à 160°C. Nous avons constaté une guérison complète pour la résis-

tivité, mais partielle pour la durée de vie. Si l'on suppose que le recuit tend à faire disparaître de préférence les interstitiels qui sont dans le germanium essentiellement des centres accepteurs, ces résultats incitent à penser que les lacunes agissent aussi comme centres de recombinaison. Cette hypothèse paraît confirmée par l'étude de la durée de vie en fonction de la température après recuit (*fig. 2*, courbe B). L'allure de la courbe expérimentale montre en effet un niveau très proche de la bande de valence ($E_t - E_v \simeq 0,02$ eV) et qui est identifiable avec le premier niveau de la lacune.

(*) Séance du 7 septembre 1959.

(¹) CURTIS, CLELAND, CRAWFORD et PIGG, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 1161.

(²) NGUYEN VAN DONG et A. BARRAUD, *Rapport C. E. A.*, juillet 1959.

(³) CURTIS, CLELAND et CRAWFORD, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1722.

(Centre d'Études nucléaires, Saclay.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Stabilité thermique d'électrodes de carbone au contact de couches cristallines de sulfure de cadmium.*

Note de MM. **MARCEL-HENRI BOISOT**, **GÉRARD COHEN-SOLAL** et **FRANÇOIS TEISSIER DU GROS**, présentée par M. André Léauté.

Les expériences décrites montrent que des électrodes en carbure évaporé, au contact de couches cristallines de sulfure de cadmium, ne diffusent pas dans celui-ci lors d'un chauffage à 500°C sous vide. L'activation du sulfure de cadmium en est facilitée.

L'extrême sensibilité de certains semi-conducteurs, notamment du sulfure de cadmium, à des traces d'impuretés, risque d'affecter d'erreurs importantes les mesures électriques sur des cellules semi-conductrices munies d'électrodes, lorsque celles-ci sont portées à une température où les effets de diffusion commencent à se manifester. Nous avons donc recherché un matériau d'électrode qui présenterait les caractéristiques suivantes :

- a. être suffisamment conducteur pour jouer le rôle d'électrode;
- b. être inaltérable entre la température ambiante et 500°C environ;
- c. présenter une diffusion indécélable dans le sulfure de cadmium dans cet intervalle de température.

Les essais dont nous rendons compte ont porté sur le carbone, en couches évaporées. Ils ont montré que ce corps répondait aux trois exigences ci-dessus.

Nos expériences ont porté sur des couches de sulfure de cadmium de 20 μ d'épaisseur environ, évaporé dans une atmosphère résiduelle d'argon, sous un vide de 10^{-5} mm Hg environ. Les cellules ont été obtenues au cours d'une même opération et placées dans des conditions géométriques identiques. Le carbone a été évaporé sous vide en faisant passer un courant d'une quarantaine d'ampères entre deux pointes de graphite spectroscopiquement pur.

Dans ce qui suit, les modalités de fabrication des cellules sont décrites en utilisant les abréviations suivantes :

- CdS désigne l'opération de dépôt de la couche de sulfure de cadmium;
- tt, en indice, indique un traitement thermique qui consiste à porter la cellule (munie d'électrodes ou non) à une température de 500°C pendant 2 h sous vide, le refroidissement s'étalant sur une durée de 2 h.
- E désigne l'opération de dépôt d'électrodes de carbone.

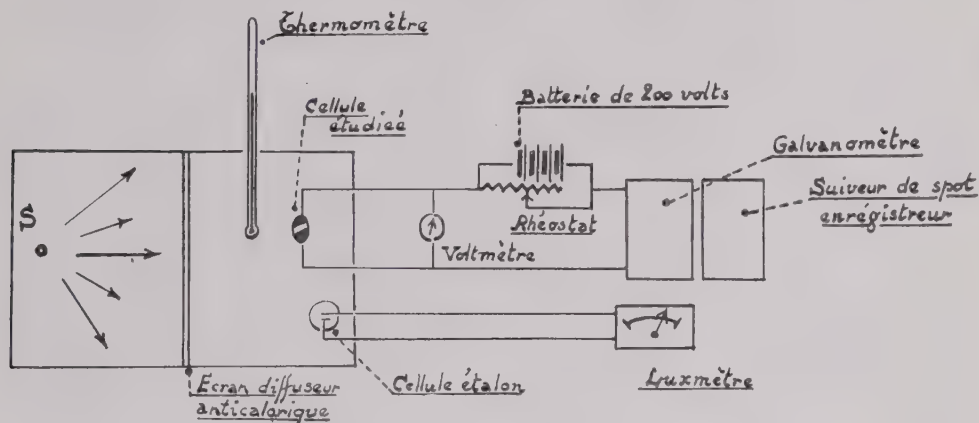
Quatre types de cellules ont été composés, à savoir :

- Cellules n° 1 : (CdS)_{tt} + E;
 » n° 2 : CdS + E;
 » n° 3 : (CdS + E)_{tt};
 » n° 4 : E_{tt} + CdS.

Les cellules ainsi fabriquées ont été soumises aux mesures comparatives suivantes :

Les cellules sont placées dans une enceinte à température constante. Elles sont essayées à l'obscurité, puis sous des éclairagements de 100 et 300 lx mesurés par une cellule photoélectrique étalon. Un potentiomètre automatique fait varier la tension de 0 à 150 V, puis de cette dernière valeur à 0.

Pour ces mesures, le montage expérimental est le suivant :



L'enregistrement fait ressortir une courbe symétrique par rapport à la valeur maximale. Pour une tension déterminée, appliquée à l'ensemble des quatre cellules, on obtient ainsi en fonction de l'éclairement des valeurs du courant qu'on peut comparer.

On trouvera ci-dessous, à titre d'exemple, le tableau obtenu pour une tension de 120 V.

Tableau des mesures obtenues pour une tension de 120 V.

Cellules n°	Éclairement (lx).	Courant cellule en 10^{-6} A.
1.....	0	$1,10^{-3}$
	100	0,16
	300	0,33
2.....	0	0,03
	100	0,75
	300	1,46
3.....	0	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	100	0,16
	300	0,32
4.....	0	0,04
	100	0,75
	300	1,32

La comparaison des cellules 1 et 2 fait apparaître l'effet du traitement thermique sur la couche de sulfure de cadmium seule, celle des cellules 2 et 4 l'effet du même traitement sur l'électrode de carbone seule, enfin

celle des cellules 2 et 3 l'effet du traitement sur la cellule de sulfure munie de ses électrodes.

De ces mesures, on dégage les conclusions suivantes :

1° Le rapport des courants mesurés sous éclairéments de 100 et 300 lx est, pour toutes les tensions, voisin de 2. Aux erreurs expérimentales près, ce rapport semble être indépendant de l'histoire de la cellule et n'être pas influencé par le traitement appliqué aux électrodes.

2° Le traitement thermique tt du sulfure de cadmium modifie, à la fois, sa conductibilité propre, manifestée par le courant d'obscurité, et ses propriétés photoconductives.

3° La résistance de l'électrode de carbone est trop faible, comparée à celle du sulfure de cadmium, pour que sa variation provoquée par le traitement thermique tt joue un rôle appréciable dans la mesure des courants. C'est ce qui fait ressortir la comparaison des cellules 2 et 4.

4° Le courant d'obscurité et le photocourant d'un semi-conducteur sont modifiés par l'addition d'impuretés. Or, la comparaison des cellules 1 et 3 montre que les électrodes de carbone n'apportent, sous l'influence du tt, aucune modification appréciable des courants, ce qui nous permet de conclure à une diffusion non décelable du carbone dans le sulfure de cadmium.

Dans les cas où l'inconvénient du contact non ohmique du carbone sur des couches cristallines de sulfure de cadmium est sans conséquence, l'avantage de ces électrodes est donc qu'elles permettent de soumettre les cellules à des traitements thermiques, pour faire diffuser par exemple un activateur, sans craindre de voir le carbone diffuser dans le semi-conducteur et perturber ses propriétés.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul de la constante de diffusion multiple et du bruit de fond dans la méthode du centre de gravité.* Note (*) de M^{lle} BRIGITTE DÉPAUX et M. TSAI-CHÜ, présentée par M. Gustave Ribaud.

On établit des relations entre la différence seconde de la flèche, la diffusion multiple et le bruit de fond dans la méthode du centre de gravité.

1. Dans la mesure de la diffusion multiple, on partage une trace en cellules fondamentales de longueurs égales. On choisit la longueur des cellules de telle sorte que la diffusion multiple soit quatre fois plus grande que le bruit de fond provenant de la mesure. La précision des résultats dépendant du nombre de cellules disponibles est donc limitée pour les traces courtes. Molière ⁽¹⁾ a proposé de mesurer la flèche du centre de gravité des grains d'une petite cellule et de prendre la moyenne des flèches de deux petites cellules pour une cellule double. Cette méthode a pour effet de diminuer le bruit de fond et elle est particulièrement recommandée pour des mesures précises. L'un ⁽²⁾ de nous l'a déjà appliquée à une trace courte de méson K négatif. Dans l'expérience, on divise chaque cellule fondamentale en m sous-cellules (*fig. 1*), on mesure la flèche $(y_1, y_2, \dots, y_m)$ des grains situés au milieu de chaque sous-cellule et l'on prend la moyenne de ces flèches comme flèche de la cellule fondamentale. La différence seconde des flèches moyennes est représentée par

$$(1) \quad D(m) = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_m}{m} - \frac{2(y_{m+1} + y_{m+2} + \dots + y_{2m})}{m} + \frac{y_{2m+1} + y_{2m+2} + \dots + y_{3m}}{m}.$$

2. Pour établir des relations entre la différence seconde $D(m)$, la diffusion multiple et le bruit de fond, il nous faut d'abord exprimer $D(m)$ en fonction des différences secondes des flèches des sous-cellules :

$$d_2 = y_1 - 2y_2 + y_3, \quad d_3 = y_2 - 2y_3 + y_4, \quad \dots$$

Considérons un cas simple, c'est-à-dire une cellule fondamentale contenant cinq sous-cellules, nous avons :

$$\begin{aligned} (2) \quad 5D(5) &= (y_1 + y_2 + \dots + y_5) - 2(y_6 + y_7 + \dots + y_{10}) + (y_{11} + y_{12} + \dots + y_{15}) \\ &= (y_1 - 2y_2 + y_3) + 3y_2 + y_4 + y_5 - 2(y_6 + y_7 + \dots + y_{10}) + (y_{11} + \dots + y_{15}) \\ &= d_2 + (3y_2 - 6y_3 + 3y_4) + 6y_3 - 2y_4 + y_5 - 2(y_6 + y_7 + \dots + y_{10}) + (y_{11} + \dots + y_{15}) \\ &= d_2 + 3d_3 + 6y_3 - 2y_4 + y_5 - 2(y_6 + \dots + y_{10}) + (y_{11} + y_{12} + \dots + y_{15}) \\ &\dots\dots\dots \\ &= d_2 + 3d_3 + 6d_4 + 10d_5 + 15d_6 + 18d_7 + 19d_8 \\ &\quad + 18d_9 + 15d_{10} + 10d_{11} + 6d_{12} + 3d_{13} + d_{14}. \end{aligned}$$

D'une manière générale, nous avons

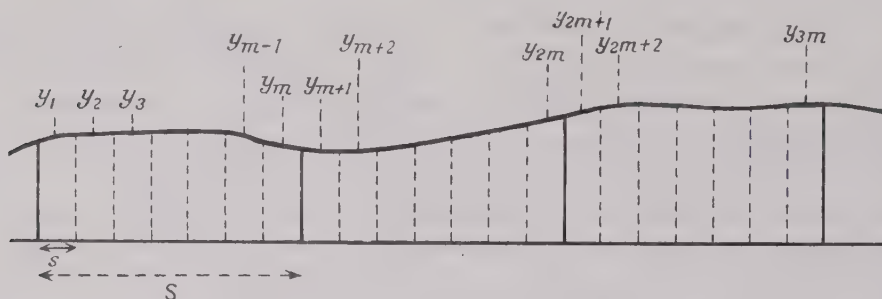
$$(3) \quad mD(m) = \sum_1^{m+1} C_n^2 d_n + \sum_{m+2}^{2m-1} a_n d_n + \sum_{2m}^{3m} C_{3m-n+1}^2 d_n.$$

Dans la relation (3), il y a $3m$ termes au total : les coefficients sont les suivants :

$$C_n^2 = n(n-1)/2, \text{ avec } n \text{ variant de } 1 \text{ jusqu'à } m+1;$$

$$C_{3m-n+1}^2 = (3m-n+1)(3m-n)/2, \text{ avec } n \text{ variant de } 2m \text{ jusqu'à } 3m;$$

$$a_n = (n-1)(2m+2-n)/2 + \sum_{x=m+2}^n (2m-x), \text{ pour les } m-2 \text{ termes intermédiaires, } n \text{ variant de } m+2 \text{ à } 2m-1.$$



3. On peut prévoir que la constante de diffusion multiple doit être plus petite dans la méthode du centre de gravité que dans la méthode ordinaire, parce que la moyenne des flèches diminue la dispersion des flèches individuelles. Par multiplication des relations analogues à (2) et par simplification des produits à l'aide des relations (3) valables pour les sous-cellules

$$d_i^2 = K^2 s^3 + e^2, \quad \overline{d_{-i} d_{i+1}} = \frac{1}{4} K^2 s^3 - \frac{2}{3} e^2 \quad \text{et} \quad \overline{d_i d_{i+2}} = \frac{e^2}{6},$$

nous obtenons

$$\overline{D_i(5)^2} = \frac{2 \cdot 94}{25} K^2 s^3 + \frac{e^2}{5} = 0,83008 K^2 S^3 + \frac{e^2}{5} \quad (S = 5s),$$

$$\overline{D_i(5) D_{i+1}(5)} = \frac{4041}{4 \times 25} K^2 s^3 - \frac{2}{15} e^2 = 0,32328 K^2 S^3 - \frac{2}{3} \left(\frac{e^2}{5} \right),$$

$$\overline{D_i(5) D_{i+1}(5)} = \frac{146}{4 \times 25} K^2 s^3 + \frac{1}{30} e^2 = 0,01168 K^2 S^3 + \frac{1}{6} \left(\frac{e^2}{5} \right),$$

K est la constante de diffusion multiple pour les sous-cellules de longueur s . Le bruit de fond des sous-cellules (e) est divisé par un facteur $\sqrt{m}$. Des relations analogues peuvent être établies de la même façon pour n'importe quelle valeur de m . On peut les appliquer directement dans les mesures (*) de traces de hautes énergies.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) G. MOLIÈRE, *Z. Naturf.*, 10 a, 1955, p. 177.

(2) TSAI-CHÜ, *Nuovo Cimento*, 10, 1958, p. 435.

(3) B. D'ESPAGNAT, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 74.

(4) B. DÉPAUX et TSAI-CHÜ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 404.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion élastique et inélastique de particules α de 44 MeV sur des isotopes séparés du zinc.* Note (*) de MM. RENÉ BEURTEY, PHILIPPE CATILLON, ROBERT CHAMINADE, M^{me} HENRIETTE FARAGGI, MM. ANDRÉ PAPINEAU et JACQUES THIRION, présentée par M. Francis Perrin.

Cette étude prolonge celle effectuée par diffusion de protons de 11 MeV (¹). On remarque à nouveau l'excitation préférentielle des niveaux situés au voisinage de 1 et 2,8 MeV et l'on étudie les distributions angulaires correspondantes.

MOYENS EXPÉRIMENTAUX ET RÉSULTATS. — 1° La détection se fait par cristal à des angles de diffusion supérieurs à 20°; nous utilisons, au-dessous de 20°, un électroaimant analysant l'énergie des particules secondaires et permettant une résolution finale en énergie de 0,5 %. 2° Pour $\theta_{lab} > 20^\circ$, la résolution est donnée par une largeur à mi-hauteur de 1 % environ (détection par cristal). Un spectre en énergie est présenté sur la figure 1; il montre l'excitation préférentielle des niveaux numérotés 1 et 4 dans notre précédente publication (¹). Les distributions angulaires sont présentées sur les figures 2 à 6.

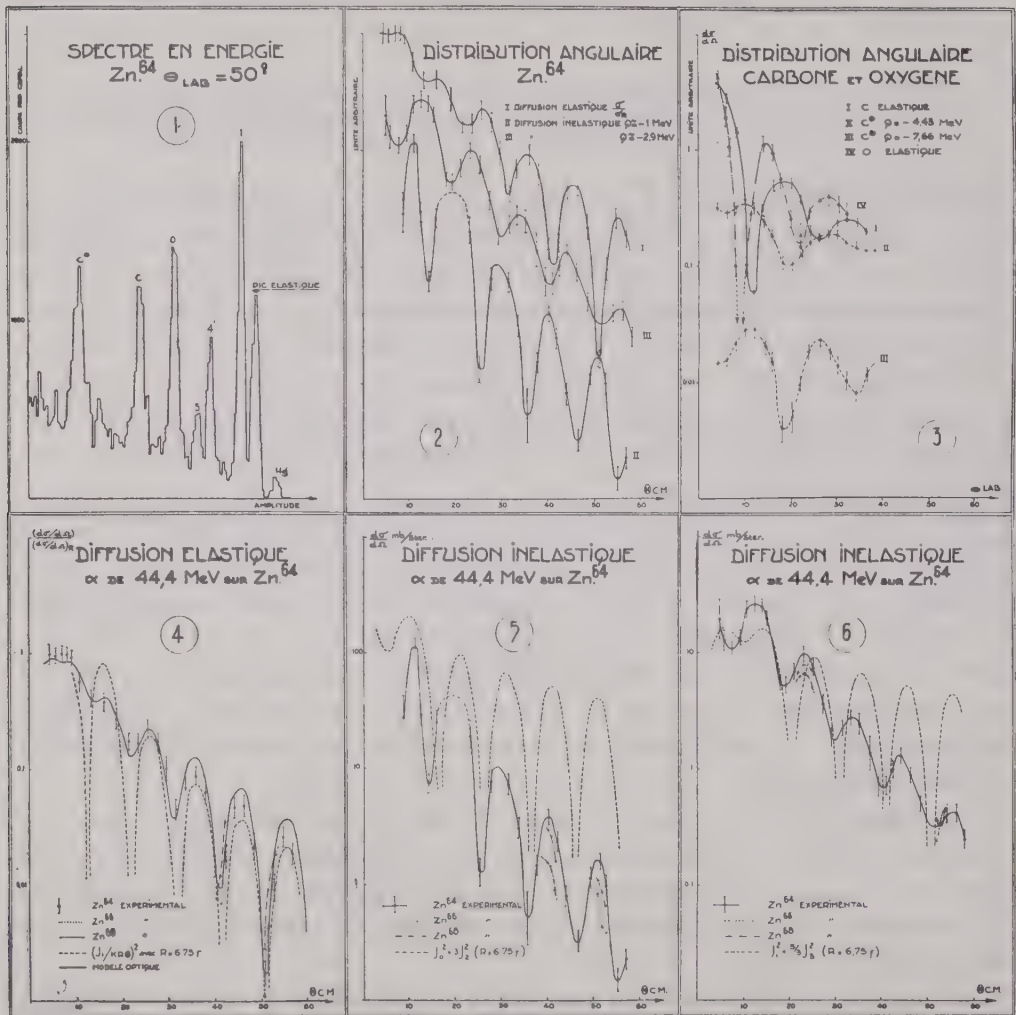
DISCUSSION. — Les distributions angulaires présentent, aussi bien pour le groupe α correspondant à l'état fondamental que pour ceux correspondant aux niveaux étudiés, des oscillations accentuées caractéristiques des figures de diffraction observées dans les interactions de surface. En outre, les oscillations de la distribution angulaire correspondant au niveau 1 sont nettement en opposition de phase, celles correspondant au niveau 4 en phase avec les oscillations de la distribution angulaire correspondant à l'état fondamental.

Les rapports des sections efficaces différentielles inélastiques pour les trois isotopes (64, 66, 68) sont voisins de ceux obtenus dans le cas de la diffusion (p, p') (¹) et le sont également des rapports observés dans le cas de l'excitation coulombienne (²); ceci indique la nature collective des excitations en cause.

Le premier niveau est bien connu : il s'agit d'un niveau 2⁺. L'interprétation du niveau 4 est plus délicate. *A priori*, il peut s'agir du triplet (0⁺ 2⁺ 4⁺) prédit par Scharff-Goldhaber-Weneser (³) pour les niveaux de vibration de la région $50 < A < 70$. Il peut s'agir également d'un niveau de vibration octupolaire ainsi que Lane (⁴) l'a suggéré pour l'interprétation des « bosses » observées dans les diffusions (p, p') par Cohen (⁵) et (α, α') par Wall (⁶).

COMPARAISON AVEC LES THÉORIES. — 1. *Diffusion élastique.* — Des calculs, utilisant le modèle optique entrepris à Saclay, donnent un assez bon accord avec la distribution angulaire des α diffusés élastiquement (fig. 4). Le potentiel nucléaire utilisé était de la forme $(V + iW) [1 + \exp(r - R)/a]^{-1}$.

La courbe théorique présentée correspond aux paramètres : $V = -50$ MeV, $W = -20$ MeV, $R = 6,3 \cdot 10^{-13}$ cm, $a = 0,55 \cdot 10^{-13}$ cm. (Une étude systématique de variation de paramètres en vue d'un meilleur accord n'a pas été faite.) Le modèle approché de diffusion par un disque noir conduit à $R = 6,75 \cdot 10^{-13}$ cm (fig. 4).



2. *Diffusion inélastique.* -- Nous avons utilisé le modèle proposé par Blair ⁽⁷⁾ où le noyau est totalement absorbant et à surface déformée; ce modèle a l'avantage de donner immédiatement les relations de phase entre les oscillations des distributions angulaires correspondant aux différents niveaux finals. Les sections efficaces différentielles prévues sont de la forme

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{(0 \rightarrow l)} \approx \sum_{m=-l, -l+2, \dots}^l C_m^l J_{|m|}^2(kR\theta).$$

Un seul rayon d'interaction est utilisé pour l'ensemble des niveaux. Les oscillations des distributions angulaires inélastiques sont en phase ou en opposition de phase avec celles correspondant à la diffusion élastique selon que la parité des niveaux en cause est respectivement opposée ou égale à celle du fondamental.

On constate, sur les courbes 4, 5, 6 un accord convenable avec ce modèle pour $R = 6,75 \cdot 10^{-13}$ cm en supposant le niveau 4 de spin et parité 3^- .

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(¹) BEURTEY, CATILLON, CHAMINADE, FARAGGI, PAPINEAU et THIRION, *Nuclear Physics* (sous presse).

(²) ALDER et al., *Rev. mod. Phys.*, 28, 1956, p. 432.

(³) SCHARFF-GOLDHABER et WENESER, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 212.

(⁴) LANE et PENDLEBURY, *Comptes rendus C. I. P. N.*, Paris, 1958, p. 760.

(⁵) COHEN, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 1568; 105, 1957, p. 1549.

(⁶) SWEETMAN et WALL, *Comptes rendus C. I. P. N.*, Paris, 1958, p. 547.

(⁷) BLAIR, *Phys. Rev.* (sous presse).

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Temps de relaxation et temps de polarisation dynamique en présence de diffusion de spin.* Note (*)
de M. JACQUES-MICHEL WINTER, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons vérifié expérimentalement les formules permettant de calculer les temps de relaxation nucléaires dans les solides en tenant compte de la diffusion de spin. Nous avons également discuté l'influence de cette diffusion sur les temps de polarisation dynamique.

Dans certains solides non métalliques on sait ⁽¹⁾ que la relaxation des spins nucléaires est causée par la présence d'impuretés paramagnétiques en faible concentration.

Les spins nucléaires sont placés dans le champ local produit par ces impuretés, la relaxation électronique fait fluctuer ce champ et permet ainsi la relaxation nucléaire. En réalité les spins nucléaires ne sont pas relaxés directement, le champ local étant trop faible, mais le phénomène de diffusion de spin permet aux spins nucléaires éloignés des centres paramagnétiques d'atteindre leur équilibre thermique. Cette diffusion se produit par le renversement simultané des spins voisins.

Dans le couplage dipolaire, spins électroniques, spins nucléaires, le terme proportionnel à $S_z I_+$ est le plus efficace pour la relaxation. Si τ_1 est le temps de relaxation électronique un calcul simple donne le temps de relaxation $T_1(r)$ des noyaux situés à la distance r du centre paramagnétique.

$$(1) \quad \frac{1}{T_1(r)} = \frac{c}{r^6} = \frac{3}{2} \frac{\gamma_s^2 \gamma_I^2 h^2}{r^6} \sin^2 \theta \cos^2 \theta S(S+1) \frac{2\tau_1}{1 + \omega_I^2 \tau_1^2},$$

ω_I , pulsation nucléaire; $\gamma_I \gamma_s$, rapport gyromagnétique des noyaux et des électrons, θ angle de SI avec le champ constant H_0 . Si nous supposons $\omega_I^2 \tau_1^2 \gg 1$, (1) peut s'écrire

$$(2) \quad \frac{1}{T_1} \sim \frac{1}{\tau_1} \frac{H_{loc}^2}{H_0^2},$$

H_{loc} étant le champ local créé par l'impureté à l'emplacement du noyau.

De Gennes ⁽²⁾ et Khoutsischvili ont démontré une formule permettant de calculer en tenant compte de la diffusion de spin un temps de relaxation T_1 unique.

$$(3) \quad \frac{1}{T_1} = 4\pi N b D,$$

D , coefficient de diffusion; N , nombre d'impuretés par centimètre cube;

$$b = 0,7 \left(\frac{C}{D} \right)^{\frac{1}{4}}.$$

Nous nous proposons de vérifier expérimentalement cette formule.

Nous avons étudié la variation de T_1 avec ω_1 pour le F_{19} dans un cristal de FLi. L'expérience a été effectuée à 300 et à 77° K (fig. 1).

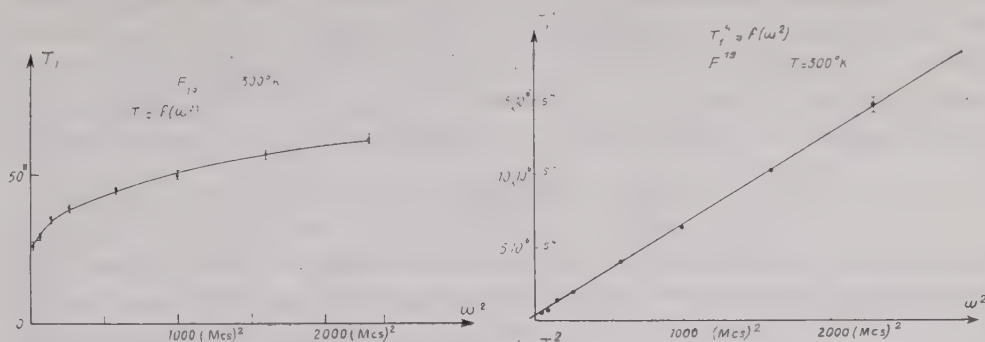


Fig. 1 et 2.

L'expérience confirme bien la loi donnée par la formule (3) T_1 est proportionnel à $(1 + k\omega_1^2)$ (fig. 2 et 3).

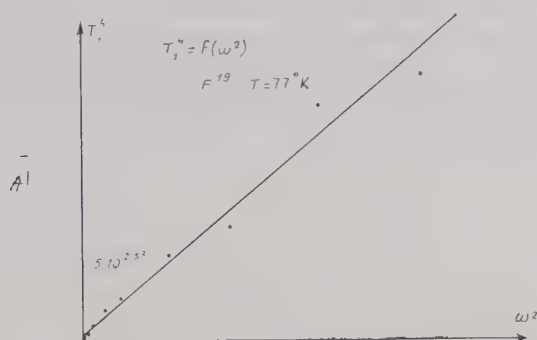


Fig. 3.

D'après ces courbes, il est possible de déterminer τ_1 dans le cristal étudié :

$$\tau_1 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s à } 300^\circ K, \quad \tau_1 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s à } 77^\circ K.$$

En évaluant D on peut en déduire N :

$$N[S(S+1)]^{\frac{1}{2}} \sim 10^{16}.$$

Les T_1 sont mesurés soit en étudiant la croissance du signal en fonction du temps ou bien sa variation après une inversion par passage adiabatique rapide.

Temps de polarisation dynamique. — Dans ces expériences une radio-fréquence induit des transitions simultanées pour les spins électroniques et nucléaires ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, sa pulsation Ω vaut

$$\Omega = \omega_s \pm \omega_1.$$

La probabilité W' d'une telle transition (par unité de temps) est propor-

tionnelle à $W_0(H_{loc}/H_0)^2$, W_0 étant la probabilité de transition pour la raie électronique, H_{loc} étant le champ produit par le centre paramagnétique à l'emplacement du noyau. $H_{loc}^2 \sim \Gamma/r^6$ (r , distance du noyau au centre paramagnétique). Les probabilités ainsi calculées sont exagérément faibles. Le calcul de T_1 à partir de $T_1'(r)$ (3) peut-être intégralement reproduit : les spins ne sont pas polarisés directement, mais il y a diffusion de la polarisation. On obtient alors une probabilité de polarisation W unique

$$W \sim 4\pi N W_0^{\frac{1}{2}} \Gamma^{\frac{1}{2}} D^{\frac{3}{2}} H_0^{-\frac{1}{2}},$$

W_0 étant proportionnel à la puissance P fournie, W varie comme $P^{1/4}$. (Remarquons aussi que W varie moins vite avec H_0 que W' ce qui favorise les expériences en champ élevé.) Les W ainsi calculés sont de plusieurs ordres de grandeur supérieur aux W' pour la grande majorité des noyaux.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) BLOEMBERGEN, *Physica*, 15, 1949, p. 386.

(2) DE GENNES, *J. Phys. Chem. Sol.*, 7, 1958, p. 4.

(3) KHOUTSISCHVILI, *Acad. Sc. Georgie*, 7, 1958, p. 4.

(4) A. ABRAGAM et W. C. PROCTOR, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2253.

(5) M. BORGHINI et A. ABRAGAM, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1803.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude sur le diagramme fer-carbone.*

Note (*) de MM. **RAOUL HAGÈGE** et **MARC GÉNOT**, présentée
par M. Georges Chaudron.

Dans une précédente Note (1), l'un de nous a montré que dans les diagrammes d'équilibre liquide-solide des alliages binaires présentant un point eutectique, le rapport des chaleurs de dissolution des constituants était en corrélation avec les pentes des courbes de dépôt au voisinage du point d'eutexie. Par le mot dissolution il faut entendre passage de l'état pur standard à l'état de mélange.

Cette méthode garde sa validité pour les courbes d'équilibre solide-solution solide et nous l'appliquons aux dépôts fer α -graphite d'une part, fer α -cémentite d'autre part, à partir de la solution solide austénitique.

Chaleur de dissolution du graphite dans l'austénite à la température et au titre eutectiques (perlite). — Affectons les grandeurs relatives au fer et au graphite respectivement des indices 1 et 2 et, comme précédemment, désignons par α et β les pentes des courbes de dépôt à partir de la solution solide γ , par N_{1e} et N_{2e} les titres en les constituants 1 et 2 au point eutectique.

Nous avons la relation

$$\frac{\beta}{\alpha} \frac{N_{2e}}{N_{1e}} = \frac{L_1}{L_2}.$$

Le diagramme donné par Darken et Gurry (2) fournit

$$\frac{\beta}{\alpha} \frac{N_{2e}}{N_{1e}} = 0,0785.$$

Il est possible d'obtenir, à partir de données fournies par la littérature, la chaleur de transformation du fer de l'état α à l'état γ pour la température eutectique (1011° K) :

— valeur obtenue par extrapolation graphique des courbes données par l'IRSID (3) : 850 cal/mole;

— valeur obtenue par interpolation des données de Darken et Gurry (2') : 870 cal/mole.

Adoptons la moyenne de 860 cal/mole.

Par ailleurs, nous pouvons constater que la chaleur de mélange du fer γ dans la solution solide γ à 1011° K est négligeable. Si nous utilisons les données de Darken et Gurry sur l'énergie libre du fer et si nous faisons l'hypothèse de régularité, nous trouvons en effet cette chaleur égale à — 4,6 cal/mole.

A partir de L_1 chaleur de dissolution du fer égale à 860 cal/mole, nous trouvons comme chaleur de dissolution du graphite :

$$L_2 = \frac{860}{0,0785} = 10\,950 \text{ cal/mole.}$$

Cette valeur doit être considérée comme étant en excellent accord avec celle donnée par Kubaschewski ⁽⁴⁾ qui est de 10 800 cal et en bon accord avec celle de Darken et Gurry ^(2°) qui est de l'ordre de 10 100.

Chaleur de dissolution de la cémentite dans l'austénite au point d'eutectie fer-cémentite. — Si x est la concentration en atomes % de carbone et z la concentration en molécules % de cémentite dans un même système, nous avons les relations

$$z = \frac{x}{1 - 3x}, \quad 1 - z = \frac{1 - 4x}{1 - 3x}.$$

Ici, $x = 0,036$. D'où $z = 0,0404$ et $1 - z = 0,960$. Le diagramme de Darken et Gurry ^(2°) donne, en considérant toujours le fer comme constituant n° 1 :

$$\frac{z}{1 - z} \frac{N_{2''}}{N_{1''}} = 0,190 \quad \text{à } 1000^\circ\text{K.}$$

D'autre part, la solution restant sensiblement athermique par rapport au fer, nous prenons encore 860 cal/mole comme chaleur de dissolution du fer, ce qui, en appliquant la formule, donne pour la chaleur de dissolution de la cémentite :

$$L_2(\text{Fe}_3\text{C}) = \frac{860}{0,190} = 4\,500 \text{ cal/mole à } 1000^\circ\text{K.}$$

Pour étudier la validité de ce résultat, nous allons calculer la chaleur de transformation de 1 g de perlite (eutectique fer-cémentite) à la température de 1000° K de l'état eutectique à celui de solution solide homogène.

Chaleur de transformation par gramme du fer :

$$\frac{856}{56} = 15,3 \text{ cal.}$$

Chaleur de transformation par gramme de Fe_3C :

$$\frac{4\,500}{180} = 25 \text{ cal.}$$

Comme la composition en poids de la perlite est de 0,12 g de cémentite pour 0,88 g de fer, nous obtenons pour la chaleur cherchée

$$0,12 \times 25 + 0,88 \times 15,3 = 16,5 \text{ cal.}$$

Nous n'avons trouvé dans la littérature qu'une seule détermination expérimentale de cette grandeur, celle de Meulthen ⁽⁵⁾, qui obtient 15,9 cal.

Cet accord peut être considéré comme satisfaisant.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(¹) M. DODÉ et R. HAGÈGE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2339.

(²) DARKEN et GURRY, *Phys. Chem. of Metals*, Mac Graw Hill, 1953, p. 402, table 16-1, p. 397.

(^{2'}) *Ibid.*, p. 403.

(^{2''}) *Ibid.*, table 16-1, p. 397.

(^{2'''}) *Ibid.*, table 16-2, p. 401.

(³) *Publication de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie*, série B, n° 26, novembre 1955, fig. 15 A.

(⁴) KUBACHEWSKI, *Thermoschemical data of Alloys*, Pergamon Press, p. 130.

(⁵) A. MEULTHEN, *Ferrum* 10, 1912-1913, p. 1 à 21.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la répartition des impuretés sur la recristallisation de l'aluminium raffiné.* Note de M. **FRÉDÉRIC MONTARIOI**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par l'étude de l'évolution de la résistivité électrique à basse température, l'auteur montre que des différences dans la répartition des impuretés dans la structure du métal modifient la température de recristallisation de l'aluminium

Lorsqu'on étudie l'évolution de la résistance électrique à basse température de fils d'aluminium raffiné soumis à des recuits isochrones à des températures croissantes, on observe, après une baisse de la résistivité due à la recristallisation, une augmentation de résistivité lors des recuits au-dessus d'une température de 400°C ; cette augmentation est proportionnelle à la quantité de fer susceptible de passer de l'état précipité à l'état de solution solide ⁽¹⁾.

Cependant nous avons pu observer que, dans certains cas, l'évolution de la recristallisation ou de la répartition des atomes étrangers n'était pas terminée après un recuit de quatre jours. Nous avons cherché à déterminer si ce phénomène était dû à l'influence d'un nouveau facteur : l'état de répartition de l'impureté avant l'écroutissage. Bien entendu, ceci ne se produit pas quand le métal est très pur et nos expériences ont porté uniquement sur un aluminium de titre conventionnel 99,99 % (contenant, en particulier, $8,5 \cdot 10^{-6}$ de cuivre, $30 \cdot 10^{-6}$ de fer, $5 \cdot 10^{-6}$ de zinc).

Nous avons comparé l'évolution de trois fils préparés à partir d'un même métal après des traitements préliminaires différents :

— le premier provenant du tréfilage direct d'un prélèvement effectué sur le lingot d'origine (échantillon n° 1);

— le second provenant du tréfilage d'un barreau que nous avons fondu et qui présentait une structure de solidification dendritique (échantillon n° 2);

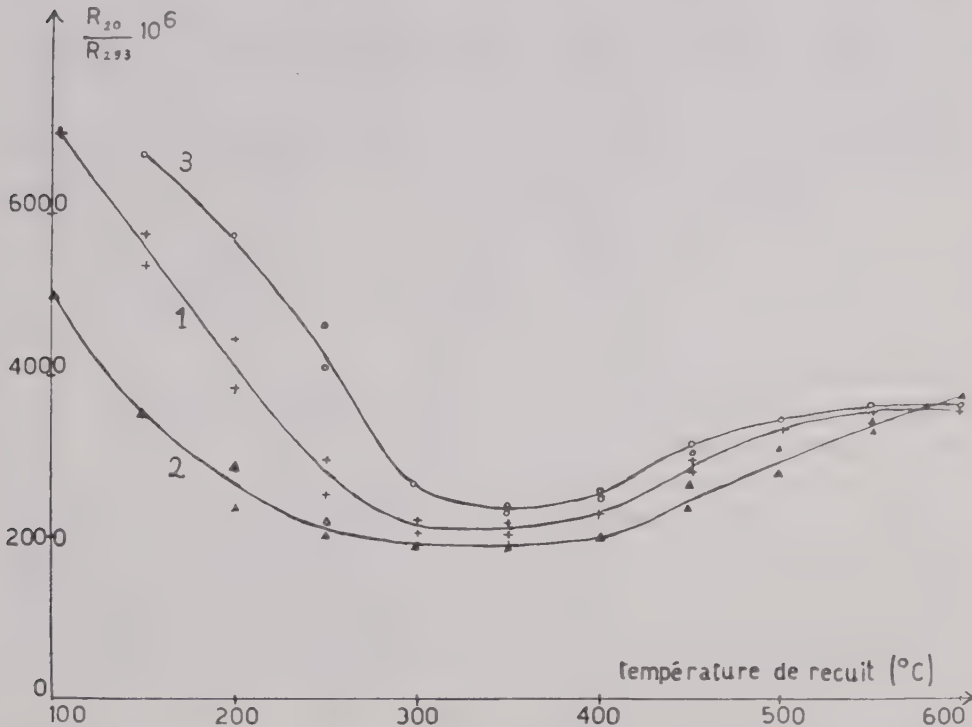
— le troisième échantillon avant tréfilage avait été homogénéisé par un recuit à 600° , ce qui avait pour effet secondaire de mettre en solution solide le fer présent dans l'aluminium (échantillon n° 3).

Les fils ont subi des recuits successifs de quatre jours à des températures croissantes; les valeurs des résistances électriques mesurées après chaque recuit, représentées par les rapports des résistances à la température de l'hydrogène liquide et à la température ambiante, sont reportées sur la figure.

Nous notons dans les trois cas une diminution de la résistivité due à la recristallisation, puis un palier suivi d'une remontée lorsque la température s'élève. Dès le premier recuit le rapport des résistances est différent suivant le traitement subi par le métal avant le tréfilage.

L'échantillon n° 2, tréfilé à partir du barreau fondu qui présentait des

ségrégations importantes, est presque entièrement recristallisé dès la température de 250°: la valeur de la résistivité atteinte après recuit à 400° est faible ($R_{11}/R_0 = 1640 \cdot 10^{-6}$) et indique une pureté plus grande que la moyenne des échantillons de ce métal ($R_{11}/R_0 = 2300 \cdot 10^{-6}$). C'est la pureté des zones du métal correspondant aux axes dendritiques qui se sont purifiés lors de la solidification, les impuretés s'étant rassemblées dans les espaces interdendritiques ainsi que nous l'avons montré par la méthode auto-



Variation au cours des recuits isochrones de la résistance électrique relative de fils d'aluminium de titre 99,99 % préparés à partir d'échantillons ayant subi des traitements préliminaires différents avant l'écroutissage par tréfilage.

- 1, après coulée normale;
- 2, après solidification ayant donné lieu à une ségrégation dendritique importante;
- 3, après coulée et recuit du lingot à 600° C.

radiographique ⁽²⁾; nous avons observé cette valeur de la résistivité avant tréfilage sur l'échantillon fondu.

Le fil provenant d'un barreau homogénéisé (courbe n° 3) présente après recuit à 150° une résistivité plus élevée que l'échantillon précédent, ce qui peut s'expliquer par le fait que la présence des impuretés et, en particulier, du fer en solution solide retarde la recristallisation. Nous constatons que la résistance électrique diminue lors des recuits entre 250 et 350°, ce qui montre que c'est dans ce domaine de température que s'achève la recristallisation et que se produit la précipitation du fer. A 400° la résis-

tance de ce fil prend une valeur de palier proche de la moyenne (rapport R_{II}/R_0 voisin de $2\,300 \cdot 10^{-6}$).

Les échantillons se différencient encore dans leur évolution lors des recuits à des températures supérieures à 400° .

Le fil n° 3 présente une augmentation de résistivité entre 400 et 500°C indiquant la mise en solution solide du fer qui était à l'état précipité. Celle-ci est terminée dès 500° et l'on observe alors un palier d'une valeur de R_{II}/R_0 voisine de $3\,000 \cdot 10^{-6}$.

Mais dans le cas de l'échantillon n° 2 la résistance électrique croît lentement et il faut attendre 600° pour qu'elle rejoigne la valeur de résistivité des autres échantillons. C'est la température à laquelle on a une disparition des ségrégations interdendritiques : par diffusion les impuretés se répartissent uniformément dans le réseau et augmentent la résistivité. La nature des phénomènes qui provoquent la montée de la résistance n'est pas la même pour les échantillons n°s 2 et 3 : on doit noter que la diffusion des impuretés rassemblées dans les espaces interdendritiques dont les domaines vont de $0,1$ à 1 mm (échantillon n° 2) ne s'effectue pas à la même échelle que la dissolution de précipités dont la taille doit être plus proche du micron (échantillon n° 3).

Le métal tréfilé directement à partir d'un prélèvement effectué sur le lingot d'origine se situe entre les deux courbes (courbe n° 1).

Des inhomogénéités de répartition des traces d'impuretés entraînent donc un abaissement de la température de recristallisation lors de recuits isochrones ; ceci montre l'intérêt qu'il y a à bien connaître l'état de départ du métal lorsqu'on effectue par exemple une étude de la recristallisation ; de ce fait, seule une extrême pureté, par exemple celle de l'aluminium de zone fondue, permet d'observer une évolution simple de la recristallisation.

(¹) F. MONTARIOL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1519.

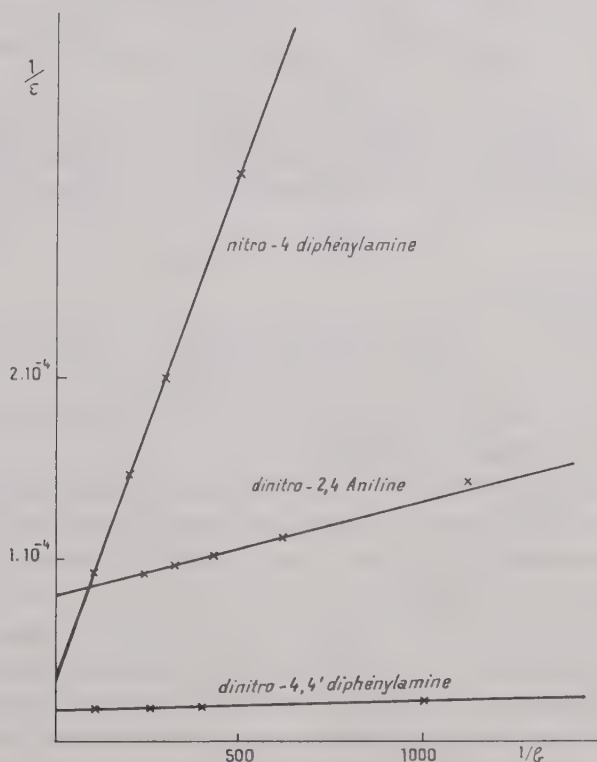
(²) F. MONTARIOL, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 477.

(Laboratoire de Vitry, C. N. R. S.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Constantes d'acidité des esters maloniques*. Note (*) de M. ROBERT SCHAAL et M^{me} CLAUDE JACQUINOT-VERMESSE, présentée par M. Georges Chaudron.

Les constantes d'acidité du malonate d'éthyle et de trois esters monosubstitués ont été mesurées spectrophotométriquement en solution dans l'isopropanol. La méthode est applicable à tous les composés d'acidité comprise entre 10^{-13} et 10^{-18} .

Les esters maloniques présentent des caractères acides très nets bien que leurs constantes d'acidité soient extrêmement faibles et n'aient pu encore être mesurées. Leur connaissance serait très importante pour la synthèse malonique et, en particulier, pour l'étude du mécanisme de l'hydroxycarbonylation (1). Le malonate d'éthyle a cependant été étudié

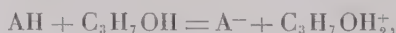


par trois méthodes indirectes, mais les résultats obtenus sont loin d'être concordants $K_a = 10^{-13}$ (2), 10^{-18} [éthanol (3)], $2 \cdot 10^{-16}$ (4); les esters monosubstitués n'ont pas été étudiés quantitativement, et seul, leur caractère acide semble certain (5), (6).

Nous avons mis au point une méthode qui permet la mesure des constantes d'acidités de ces différents esters, si elles sont comprises entre 10^{-15} et 10^{-18} .

Les acidités à étudier sont très faibles et non mesurables en solution aqueuse; de plus la dissociation de ces esters maloniques ne s'accompagne pas de changement notable du spectre d'absorption de telle sorte qu'il n'est pas possible d'employer une méthode spectrophotométrique directe, récemment mise au point pour des acidités de cet ordre ⁽⁷⁾. Nous avons préféré utiliser comme intermédiaires, trois dérivés nitrés déjà connus dans plusieurs solvants ⁽³⁾, ⁽⁸⁾, ⁽¹⁰⁾ en solution dans l'isopropanol anhydre et en présence d'isopropylate de sodium comme réactif basique.

Si l'on représente l'indicateur par AH, et l'ester malonique par BH, leurs dissociations dans l'isopropanol peuvent s'écrire



et

$$K_A = \frac{(\text{A}^-)}{(\text{AH})} (\text{ROH}_2^+) = \frac{(\text{A}^-)}{(\text{AH})} \frac{K_s}{(b) - (\text{A}^-)},$$

$$K_B = \frac{(\text{B}^-)}{(\text{BH})} \frac{K_s}{(b) - (\text{B}^-)} \quad \text{avec} \quad K_s = (\text{RO}^-) (\text{ROH}_2^+).$$

En opérant dans des conditions expérimentales telles que (A^-) soit négligeable par rapport à l'isopropylate (b) et dans un mélange de composition connue $(\text{AH}) + (\text{BH}) + (b)$, la constante d'acidité de AH est donnée par :

$$K_A = \frac{(\text{A}^-)}{(\text{AH})} \frac{K_s}{(b) - (\text{B}^-)}$$

et celle de BH par

$$K_B = \frac{(\text{B}^-)}{(\text{BH})} \frac{K_s}{(b) - (\text{B}^-)}.$$

On peut ainsi calculer, connaissant K_a , les termes en (B^-) et (BH) par la mesure du rapport $(\text{A}^-)/(\text{AH})$.

L'application de la méthode nécessite la connaissance exacte des constantes des trois indicateurs, et bien que nous disposions d'ordre de grandeur de ces constantes ⁽⁹⁾, nous avons préféré les mesurer avec précision.

1. Les constantes d'acidité vraies par rapport à l'isopropanol ne sont pas calculables, si l'on ne connaît pas son produit ionique, mais on peut mesurer les constantes $K_H = K_a/K_s$, ou constantes relatives d'acidité par rapport au solvant ⁽⁷⁾. D'autre part, la dinitro-2,4 aniline et la nitro-4 diphenylamine ne sont pas suffisamment acides pour être entièrement ionisées en présence d'isopropylate et pour obtenir le coefficient d'absorption de l'ion, ε_i , nous avons dû employer l'extrapolation linéaire suivante ⁽⁷⁾ :

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_i K_H (b)} \quad (\text{fig. 1}).$$

Résultats :

		ε_i	K_H
Dinitro-4,4 diphenylamine.....	5 850 Å	51 000	83,5.10 ²
Dinitro-2,4 aniline.....	5 200	12 500	14,0 »
Nitro-4 diphenylamine.....	4 900	24 500	0,74 »

2. Nous avons alors préparé différentes solutions contenant la même quantité d'isopropylate de sodium et d'indicateur, choisi au cours d'expériences préliminaires, et mesuré leur coefficient d'absorption en ajoutant des quantités croissantes d'ester. La longueur d'onde a été choisie de telle manière que le coefficient d'absorption de la molécule soit négligeable.

Dinitro-2,4 aniline. $(b) = 0,0125 \text{ N}$

C(ester)	ε_{5100}	$\frac{(A^-)}{(AH)}$	$(b) - (B^-)$	(B^-)	$C - (B^-)$	K_H
0,0325 N ...	2 240	0,218	$156 \cdot 10^{-6}$	$123 \cdot 10^{-4}$	$202 \cdot 10^{-4}$	$3,93 \cdot 10$
0,0487	1 400	0,126	90 »	124 »	363 »	$3,80 \cdot 10$
0,0541	1 260	0,112	80 »	124 »	417 »	$3,72 \cdot 10$

 $(b) = 0,0180 \text{ N}$

0,0379 N ...	3 100	0,330	$236 \cdot 10^{-6}$	$177 \cdot 10^{-4}$	$201 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \cdot 10$
0,0433	2 500	0,253	176 »	178 »	255 »	$3,98 \cdot 10$

Dinitro-4,4' diphenylamine. $(b) = 0,01235 \text{ N}$

0,0108	48 700	21,15	$253 \cdot 10^{-5}$	$98,2 \cdot 10^{-4}$	$10,2 \cdot 10^{-4}$	$3,83 \cdot 10$
0,0217	36 300	2,47	$296 \cdot 10^{-6}$	120 »	$96,2 \cdot 10^{-4}$	$4,23 \cdot 10$
0,0325	28 400	1,25	150 »	122 »	203 »	$3,99 \cdot 10$
0,0433	23 900	0,882	106 »	122 »	311 »	$3,70 \cdot 10$
0,0542	18 500	0,670	68 »	123 »	419 »	$4,27 \cdot 10$

Résultats. — Les différentes valeurs obtenues pour le phénylmalonate d'éthyle sont représentées dans le tableau ci-dessus.

Pour comparer ces constantes relatives d'acidité par rapport à l'isopropanol à celles obtenues dans l'eau, nous avons utilisé les nombres obtenus pour les trois indicateurs à l'aide de la fonction d'acidité ⁽⁴⁾, ⁽¹⁰⁾ et nous avons représenté sur le tableau suivant les valeurs moyennes des deux séries de constantes ainsi obtenues, à une température de 20° C.

	K_H Isopropanol.	K_a Eau.
Malonate d'éthyle	$49,7 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^{-16}$
Phénylmalonate d'éthyle	$39,1 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^{-16}$
Benzymalonate d'éthyle	$2,20 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^{-17}$
Éthylmalonate d'éthyle	$0,329 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^{-18}$

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) P. RUMPF, M^{lle} D'INCAN et R. SCHAAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 122.

(2) R. P. BELL, *Trans. Faraday Soc.*, 39, 1943, p. 253.

(3) R. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2212.

(4) R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 719.

(5) W. G. BROWN et K. EBERLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 113.

(6) H. E. ZAUGG et F. C. CARVEN, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1445.

(7) R. SCHAAL et C. JACQUINOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 103.

(8) F. MASURE, R. SCHAAL et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1143.

(9) J. HINE et M. HINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5266.

(10) R. SCHAAL et P. FAVIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1231.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de l'effet inhibiteur de l'éthylène sur l'oxydation catalytique de l'hydrogène sulfuré.* Note (*) de MM. **PIERRE BARRET**, **JACQUES LEFÈVRE** et M^{me} **GINETTE WATELLE-MARION**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le produit de la réduction d'un sel de nickel par l'hydrogène sulfuré à 250° C est utilisé comme catalyseur d'oxydation de traces d'hydrogène sulfuré dans l'air. L'analyse radiocristallographique permet d'attribuer l'effet catalytique à NiS_2 . L'inhibition de la réaction par l'éthylène est étudiée.

Nous avons montré, dans une précédente publication avec G. Pannetier ⁽¹⁾, que la réaction d'oxydation catalytique de l'hydrogène sulfuré entraîné dans un courant d'air, avec une teneur inférieure à 4 %, n'était pas inhibée par la présence d'hydrocarbures saturés dans la phase gazeuse, mais l'était par la présence d'hydrocarbures éthyléniques, acétyléniques et aromatiques.

Nous étudions, dans cette Note, le mécanisme de l'action inhibitrice de l'éthylène.

Alors que la plupart de nos précédents essais avaient été faits en utilisant comme catalyseur du sulfure de nickel déposé sur des supports constitués par de petits cylindres d'un silicate d'aluminium, nous avons préféré, dans cette nouvelle série d'expériences, exclure toute substance étrangère à la phase catalytique proprement dite. Dans ce dessein, nous avons mis au point une nouvelle technique expérimentale, consistant à faire passer le mélange réactionnel à travers un tube vertical contenant le sulfure de nickel pulvérulent. Les dimensions des particules permettaient de réaliser les conditions d'une catalyse fluide. L'échauffement du tube est obtenu par un circuit électrique à puissance constante et la réaction est suivie par ses effets thermiques à l'aide de deux thermocouples en opposition, dont les soudures chaudes sont placées respectivement à l'entrée et à la sortie de la masse catalytique fluidisée.

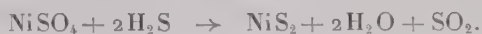
Les variations de température sont enregistrées au moyen d'un galvanomètre à suiveur de spot.

La nature de la substance catalytique n'avait pas été jusqu'ici clairement précisée. Dans des travaux antérieurs, C. Meltzheim ⁽¹⁾ estimait, avec Carpenter, Evans, Stannier et R. H. Griffith ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, qu'il s'agissait du mélange NiS , Ni_3S_2 . L'analyse radiocristallographique effectuée dans notre laboratoire, d'un échantillon prélevé en cours de réaction, ne laisse pas apparaître de raies appartenant à Ni_3S_2 . Le spectre doit être attribué au sulfure NiS_2 .

La préparation du catalyseur est faite par réduction du sulfate de nickel anhydre dans un courant d'hydrogène sulfuré à 250° C. Le produit obtenu, analysé aux rayons X, est constitué essentiellement par NiS_2 .

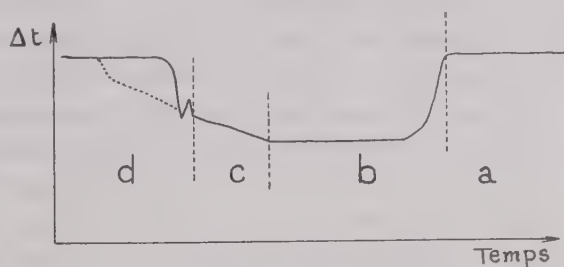
Nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre obtenu à l'aide d'un monochromateur à quartz courbe. La chambre de diffraction utilisée est du type « à focalisation ».

Le schéma réactionnel peut se traduire par l'équation



Dans les conditions expérimentales indiquées, l'oxydation de H_2S en SO_2 est complète dès la température de 180°C . La différence de température des gaz à l'entrée et à la sortie de la masse catalytique, pour un mélange contenant : $\text{H}_2\text{S} = 2\%$; $\text{N}_2 = 90\%$ et $\text{O}_2 = 8\%$, est, à titre d'exemple, de $20,9^\circ\text{C}$. Les écarts de température sur l'enregistrement peuvent être estimés à $\pm 0,25^\circ\text{C}$.

L'introduction, dans la phase gazeuse, d'un taux de 1% d'éthylène,



provoque une inhibition décelable.

A la température de régime de 183°C , avec un mélange contenant : $\text{C}_2\text{H}_4 = 4\%$; $\text{H}_2\text{S} = 2\%$; $\text{O}_2 = 8\%$ et $\text{N}_2 = 86\%$, l'inhibition se traduit par une réduction de 46% de la différence de température entre les soudures des thermocouples en opposition.

Un étalonnage permet de rapporter cette variation à une baisse de 53% du taux de H_2S oxydé, l'absence d'effets thermiques parasites ayant été vérifiée.

Le taux d'inhibition varie en raison inverse de la température d'expérience. Une inhibition complète n'a pas été obtenue, la température ne pouvant être abaissée au-dessous de 180° sans modification de la réaction, qui n'est plus alors une oxydation complète de H_2S en SO_2 , mais qui donne une certaine proportion de soufre.

D'autre part, l'augmentation de la teneur en éthylène, au-delà de 4% , paraît avoir une influence très faible.

La rapidité de réponse du mode opératoire et du dispositif d'enregistrement adopté a permis d'établir que l'effet inhibiteur se manifeste dès l'introduction de l'éthylène dans la phase gazeuse (*fig. 1 b*). Par contre, lorsque le courant d'éthylène est brusquement interrompu, la remontée de température jusqu'à la valeur caractérisant la réaction totale est très lente, comme si l'agent inhibiteur ne disparaissait que très progressivement (*fig. 1 c*).

Nous avons pu établir, cependant, qu'il s'agit d'une inhibition secondaire qui ne doit plus être attribuée à l'éthylène. En effet, une remontée lente analogue peut être obtenue avec un catalyseur fraîchement préparé, lorsque le réacteur a été alimenté par un mélange réactionnel appauvri en oxygène, de composition telle que : $\text{H}_2\text{S}=2\%$; $\text{O}_2=1,5\%$; $\text{N}_2=96,5\%$, et que le taux d'oxygène est ramené à sa valeur habituelle. Au cours de l'inhibition par l'éthylène, comme pendant une oxydation avec un défaut d'oxygène, on observe la présence de soufre dans la phase gazeuse du réacteur.

De plus, si, au cours de la remontée lente de température, l'alimentation en H_2S est interrompue, on observe sur l'enregistrement (*fig. 1 d*) une brusque élévation de la température précédant le refroidissement des gaz. Cette pointe correspond à une réaction exothermique de courte durée. Si le courant d' H_2S est rétabli aussitôt après, on observe alors une remontée de température rapide, dont la durée est analogue à celle de la mise en régime sur catalyseur frais. Cette pointe ne peut être attribuée à la combustion d'éthylène ou adsorbé ou combiné, puisqu'on l'observe identiquement lors d'une remontée lente suivant une oxydation avec défaut d'oxygène et en l'absence d'éthylène. Le calcul de la quantité de chaleur nécessaire pour provoquer l'élévation de la température des gaz correspondant à cette pointe, donne environ 2 cal. Si l'on attribue cet effet thermique à la combustion d'atomes de soufre adsorbés sur la masse catalytique, la quantité de soufre nécessaire à le provoquer serait de l'ordre de 1 mg. L'analyse radiocristallographique d'échantillon de catalyseur après inhibition par l'éthylène et à différents stades de l'expérience, ne permet pas de déceler de raies nouvelles ni de modifications du réseau.

Moyennant ces hypothèses sur la nature de l'inhibition secondaire, il est permis de penser, d'une part, que l'effet inhibiteur de l'éthylène s'exerce dès qu'il est introduit dans la phase gazeuse; d'autre part, qu'il cesse dès que l'éthylène est éliminé, l'inhibition secondaire observée étant la conséquence des conditions défectueuses d'oxydation précédentes.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) G. PANNETIER, P. BARRET et J. LEFEBVRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

(2) C. MELTZHEIM, *Thèse*, Dijon, 1958.

(3) C. CARPENTER, *J. Gas Lighting*, 122, 1913, p. 1010.

(4) F. V. EVANS et STANNIER, *Proc. Roy. Soc.*, 105 A, 1924, p. 626.

(5) R. H. GRIFFITH et S. G. HILL, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 717 et 2037.

(6) E. H. M. BADGER, R. H. GRIFFITH et W. B. S. NEWLING, *Proc. Roy. Soc.*, 197 A, 1949, p. 184.

(Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences, Dijon.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde de bismuth (III)*. Note de MM. MICHEL POURAUD et MARCEL CHAIGNEAU, présentée par M. Louis Hackspill.

L'action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde de bismuth (III) a permis de préparer le tribromure et l'oxybromure de bismuth en proportions variables selon les réactions envisagées. Il ne semble pas possible d'établir une relation simple entre la composition des gaz dégagés et la formation de chacun des composés solides.

Les travaux de P. Camboulives ⁽¹⁾, concernant l'action du tétrachlorure de carbone sur divers oxydes, ont suscité des recherches analogues à partir du tétrabromure de carbone. C'est ainsi que, récemment, M. Prigent ⁽²⁾ a obtenu les bromures d'uranium, UBr_4 et UBr_3 , ainsi que l'oxybromure UOBr_3 . De même, le pentabromure de tantale et l'oxybromure de niobium, ont été préparés, avec de bons rendements, à partir des pentoxydes correspondants ⁽³⁾. Il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude à partir de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , et les résultats obtenus font l'objet de cette Note.

Les recherches ont été conduites en tubes, préalablement scellés sous vide, à 200° selon un mode opératoire déjà décrit ⁽³⁾. Après refroidissement et extraction des gaz, les corps solides constituant le résidu ont été séparés par sublimation sous vide. De la sorte, on isole facilement le tribromure de bismuth de l'oxybromure BiOBr .

Dans ces composés, le bismuth a été dosé à l'état d'oxyde Bi_2O_3 après oxydation par l'acide nitrique et calcination du nitrate, et le brome à l'état de bromure d'argent sur le filtrat résultant de l'attaque à 100° de l'halogénure par l'ammoniaque concentrée.

Les essais ont été effectués à partir d'oxyde de bismuth et de tétrabromure de carbone en proportions variables se rapportant aux mélanges suivants qui sont ensuite désignés par les chiffres correspondants.

- (I) $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CBr}_4$,
- (II) $3\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{CBr}_4$,
- (III) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CBr}_4$,
- (IV) $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{CBr}_4$,
- (V) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{CBr}_4$.

Dans tous les cas, la totalité du tétrabromure de carbone mis en œuvre est entré en réaction, ce qui nous a permis de calculer le volume de gaz dégagé ($\text{CO}_2 + \text{CO}$) en fonction du carbone, constituant de CBr_4 . Et nous rassemblons ci-dessous les valeurs mesurées et calculées du volume des mélanges gazeux formés (à $0^\circ, 760$ mm de Hg).

	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).
($\text{CO}_2 + \text{CO}$) mesuré.....	56,3	75,1	73,9	55,5	75,8
($\text{CO}_2 + \text{CO}$) calculé.....	55,7	74,2	74,2	55,6	74,7

C'est en tenant compte d'une part de la réaction totale de l'oxyde de bismuth et du tétrabromure de carbone, d'autre part de la formation exclusive d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone qu'on peut envisager les diverses réactions possibles à partir de chacun des cinq mélanges cités plus haut. Elles ont été rassemblées dans la première colonne du tableau ci-dessous où se trouvent groupés les résultats obtenus.

		Composition centésimale des gaz recueillis.				Composition centésimale moléculaire du résidu solide.			
		CO ₂		CO		BiBr ₃		BiOBr	
		calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
(I) →	4 BiOBr + CO ₂	100	92,6	0	7,4	0	9,4	100	90,6
(II) →	{ BiBr ₃ + 5 BiOBr + 2 CO ₂	100	96,5	0	3,5	16,7	16,5	83,3	81,7
	{ 6 BiOBr + CO ₂ + CO + Br ₂	50		50		0		100	
(III) →	{ 2 BiOBr + CO + Br ₂	0	77,1	100	22,9	0	80,1	100	19,9
	{ BiBr ₃ + BiOBr + CO ₂	100		0		50		50	
(IV) →	{ 4 BiBr ₃ + 3 CO ₂	100	80	0	20	100	78,5	0	21,5
	{ 3 BiBr ₃ + BiOBr + 2 CO ₂ + CO + Br ₂ ..	66,6		33,3		75		25	
	{ 2 BiBr ₃ + 2 BiOBr + CO ₂ + 2 CO + 2 Br ₂ ..	33,3		66,6		50		50	
	{ BiBr ₃ + 3 BiOBr + 3 CO + 3 Br ₂	0		100		25		75	
(V) →	{ BiBr ₃ + BiOBr + 2 CO + 2 Br ₂	0	15	100	85	50	56	50	40,5
	{ 2 BiBr ₃ + CO ₂ + CO + Br ₂	50		50		100		0	

L'examen de ce tableau révèle que les phénomènes observés ne correspondent pas à ceux qui étaient prévus. Les composés formés résultent donc d'un plus grand nombre de réactions simultanées que celles indiquées pour chacun des mélanges mis en expérience. Ce qui conduit à l'obtention de tribromure et d'oxybromure de bismuth sans possibilité de préparer l'un sans l'autre par ce procédé. Cependant les meilleurs rendements en tribromure correspondent aux réactions (III) et (IV) et ceux en oxybromure à la réaction (I).

De plus, il ne semble pas possible d'établir une relation simple entre la formation d'un des deux constituants gazeux et celle de chacun des composés solides.

D'autre part, le pouvoir réactionnel du tétrabromure de carbone manifesté vis-à-vis des oxydes d'uranium, de niobium, de tantale et de bismuth, nous a incités à poursuivre des études plus étendues sur divers autres oxydes et les résultats concernant ceux de molybdène et de tungstène feront l'objet d'une publication ultérieure.

(¹) P. CAMBOULIVES, *Thèse Doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1910.

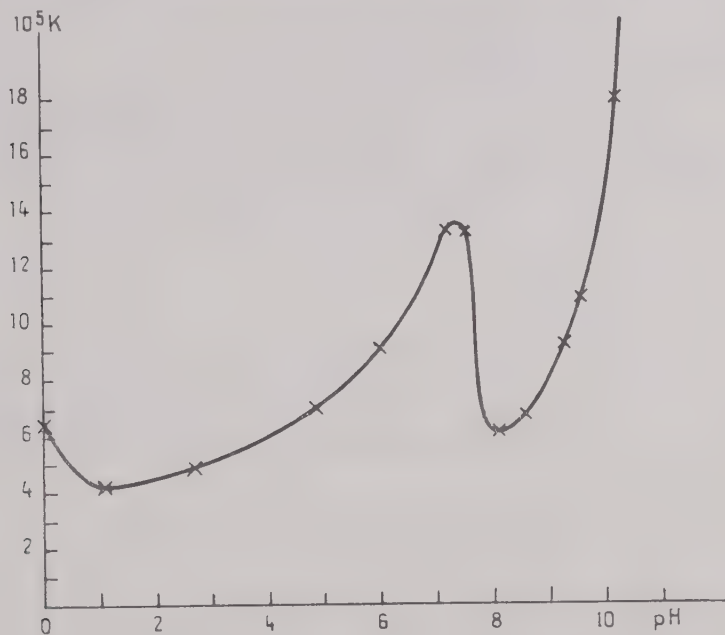
(²) J. PRIGENT, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Rennes, 1957.

(³) M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3173.

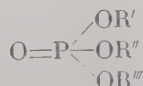
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'hydrolyse des triesters phosphoriques en fonction du pH.* Note (*) de M. **LOUIS DOMANGE** et Mlle **JACQUELINE MASSE**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrolyse du triméthylphosphate a été étudiée à 101-102° à différents pH, l'ordre de la réaction et les constantes de vitesse ont été déterminés.

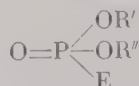
Les triesters de l'acide orthophosphorique possèdent fréquemment des propriétés anticholinestérasiques marquées. Hartley, Killy, Aldrige, Hollenger envisagent le mécanisme de cette action de la façon suivante :



le triester



se fixe sur l'enzyme E en conduisant à un complexe de formule



l'enzyme E se substituant au radical le plus labile.

Nous nous sommes proposé de déterminer l'ordre de la réaction d'hydrolyse de quelques triesters de l'acide orthophosphorique, de calculer les constantes de vitesse à 101-102° en fonction du pH en vue de leur rapporter les vitesses d'hydrolyse et le pouvoir anticholinestérasique.

J. Cavalier ⁽¹⁾ avait mis autrefois en évidence la décomposition des esters phosphoriques par l'eau à 88°. Blumenthal et Herbert ⁽²⁾ étudiant l'action de l'eau lourde sur le triméthylphosphate ont montré que la coupure de la liaison se fait entre le phosphore et l'oxygène en milieu alcalin et préférentiellement entre l'oxygène et le radical méthyle en milieu neutre ou acide. MM. Barnard, Bunton, Llewellyn, Oldham, Silver, Vernon ⁽³⁾ obtinrent des résultats semblables.

Plus récemment J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et P. Leduc ont indiqué une nouvelle méthode de préparation des diesters de l'acide orthophosphorique ⁽⁴⁾ et étudié l'hydrolyse de l'acide diméthylphosphorique ⁽⁵⁾.

Pour effectuer l'hydrolyse du triméthylphosphate nous avons maintenu à l'ébullition une solution M/10 de cet ester à des pH allant de 0 à 11. L'hydrolyse a été suivie par acidimétrie.

Le diester s'hydrolyse au-dessous de pH 4.

Au-dessus de pH 1 il a été nécessaire d'utiliser des solution-tampons car le triester, sel neutre, donne par hydrolyse un diester à caractère acide dont la solution M/10 présente un pH voisin de 1,1. Les pH auxquels ont été réalisés les essais ont été obtenus de la façon suivante :

pH.

0.....	Milieu HClO_4N
1.....	» $\text{HClO}_4 \frac{\text{N}}{10}$
2,6.....	Solution de phthalate acide de potassium à 2,5 % en milieu acide
4,9.....	» » » 2,5 % en présence de soude
6.....	» de phosphate acide de potassium à 2,4 % » »
7,1.....	» » » » »
7,5.....	» » » » »
8,1.....	» d'acide borique à 2 % en présence de soude
8,6.....	» » » » »
9,2.....	» » » » »
9,6.....	» » » » »
10,2.....	» » » » »
11.....	» » » » »

L'étude des variations de la concentration en triester en fonction du temps a montré que l'expression $(1/t) \text{Log } (C_0/c)$, est constante. On en a déduit que la réaction d'hydrolyse est du premier ordre.

Les valeurs prises par la constante K en fonction du pH sont (t étant exprimé en secondes) les suivantes :

pH.	0.	1.	2,6.	4,9.	6.	7,1.	7,5.
10^5K	6,44	4,14	4,83	7	9	13,3	13,3
	8,1.	8,6.	9,2.	9,6.	10,2.	11.	
10^5K	5,98	6,78	9,2	10,8	18	Très grande	

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec le diester ⁽⁶⁾ il apparaît que le triester est moins stable que ce dernier. On observe de plus que

l'hydrolyse se produit dans tout l'intervalle habituel des pH et non uniquement en milieu acide comme cela a lieu pour le diester ainsi que l'ont montré M. Selim et P. Leduc.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(¹) J. CAVALIER, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1898.

(²) E. BLUMENTHAL et HERBERT, *Trans. Faraday Soc.*, 1945, p. 41-66.

(³) BARNARD, BUNTON, LLEWELLYN, OLDHAM, SILVER et VERNON, *Chemistry and Industry*, 1955, p. 760-763.

(⁴) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1014.

(⁵) M. SELIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1187.

(Laboratoire National de la Santé Publique,
Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie.)

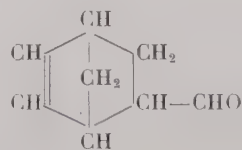
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques composés carbonyles dérivés du Δ -3-endométhylène-2.5 cyclohexyl méthanal et du Δ -3-méthyl-6 endométhylène-2.5 cyclohexylméthanal.* Note de MM. **THIERRY CHAUDRON** et **ROBERT PALLAUD**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs ont indiqué les méthodes de préparation de composés carbonylés obtenus à partir du cyclopentadiène par réaction de Diels et Alder, suivie de condensation du type Claisen. Ces produits peuvent être utilisés comme intermédiaires pour de nombreuses synthèses.

Les dérivés cyclohexéniques préparés à partir du cyclopentadiène d'une part ⁽¹⁾, de l'acroléine et du crotonaldéhyde d'autre part, sont facilement accessibles et les rendements sont très satisfaisants. Ces composés possèdent une fonction aldéhyde restée libre, sur laquelle on peut effectuer des réactions de condensation avec des produits possédant des hydrogènes mobiles.

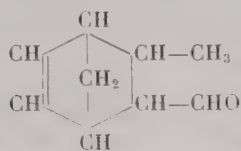
Sfiras ⁽²⁾ et plus récemment Cannet et Mousseron ⁽³⁾ ont décrit quelques-uns de ces produits. Ces travaux, quoique fragmentaires, présentent un intérêt certain, car ils montrent la possibilité d'édifier un nombre élevé de composés qui peuvent être utilisés comme point de départ pour de nombreuses synthèses, en partant d'aldéhydes obtenus par synthèse diénique, à partir de corps à doubles liaisons conjugués et d'un aldéhyde α -éthylénique, puis en effectuant sur ces produits des condensations du type Claisen-Schmidt.

On obtient aisément le Δ -3-endométhylène-2.5 cyclohexylméthanal en laissant réagir un mélange de cyclopentadiène et d'acroléine en proportion équimoléculaire; en solution étherée, la réaction est rapide et fortement exothermique. Après purification par distillation fractionnée, les rendements sont de l'ordre de 70 %.



(Aldéhyde 1).

Pour le composé homologue, le Δ -3-méthyl-6 endométhylène-2.5 cyclohexylméthanal, le mode opératoire est différent : il est indispensable d'opérer dans un autoclave en chauffant à 100° pendant 4 à 5 h en présence de 0,5 à 1 % d'hydroquinone. Le rendement après distillation sous vide est de l'ordre de 60 %.



(Aldéhyde II).

Sur ces composés cyclohexéniques, grâce à la fonction aldéhyde restée libre, on peut condenser des aldéhydes ou des cétones possédant des groupements méthylène actifs.

La réaction s'effectue de la façon suivante : on mélange l'aldéhyde cyclohexénique avec un excès de composé carbonyle (environ 2 moles pour une). On ajoute le catalyseur de condensation, soit de l'eau de baryte saturée, soit quelques grammes d'éthylate de sodium, en ayant soin d'agiter et de chauffer continuellement pendant 5 h. Le produit est alors séparé par extraction à l'éther et purifié par distillation sous pression réduite. Voici quelques composés obtenus par cette méthode :

(Δ -3'-endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-3 méthyl-2 propène-2 al-1. $C_{11}H_{14}O$. — Ce composé est obtenu par condensation du propanal avec l'aldéhyde I. $\bar{E}_{14}$ 105-106°; Rdt 50 %; n_{19} 1,5195.

(Δ -3'-endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-3 butyl-2 propène-2 al-1. $C_{15}H_{22}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de l'heptanal avec l'aldéhyde I. $\bar{E}_{0,05}$ 125°; Rdt 45 %; n_{18} 1,4756.

(Δ -3'-endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-4 méthyl-3 butène-3 one-2. $C_{12}H_{16}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de la méthyleétone avec l'aldéhyde I. $\bar{E}_{15}$ 125-126°; Rdt 60 %; n_{17} 1,5105.

(Δ -3'-endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-5 méthyl-4 pentène-4 one-3. $C_{13}H_{18}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de la diéthyleétone avec l'aldéhyde I. $\bar{E}_{15}$ 144-145°; Rdt 45 %; n_{17} 1,5030.

(Δ -3'-endométhylène-2'.5' cyclohexyl) méthylène-2 cyclopentanone-1. $C_{13}H_{16}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de la cyclopentanone avec l'aldéhyde I. $\bar{E}_{20}$ 164-166°; Rdt 60 %; n_{18} 1,5368.

(Δ -3'-méthyl-6' endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-3 pentyl-2 propène-2 al-1. $C_{16}H_{24}O$. — Ce composé est obtenu par condensation d'heptanal avec l'aldéhyde II. $\bar{E}_{0,05}$ 106°; Rdt 50 %; n_{18} 1,4748.

(Δ -3'-méthyl-6' endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-3 heptyl-2 propène-2 al-1. $C_{18}H_{28}O$. — Ce composé est obtenu par condensation du nonanal avec l'aldéhyde II. $\bar{E}_{0,05}$ 155°; Rdt 40 %; n_{20} 1,4720.

(Δ -3'-méthyl-6' endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-4 butène-3-one-2. $C_{12}H_{16}O$. — Ce composé est obtenu par condensation d'acétone avec l'aldéhyde II. $\bar{E}_{15}$ 124-127°; Rdt 70 %; n_{20} 1,5108.

(Δ -3'-méthyl-6' endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-5 propyl-4 pentène-4 one-3. $C_{16}H_{24}O$. — Ce composé est obtenu par condensation d'éthylbutyleétone avec l'aldéhyde II. $\bar{E}_{17}$ 144-150°, Rdt 40 %; n_{18} 1,4965.

(Δ -3'-méthyl-6' endométhylène-2'.5' cyclohexyl)-4 pentyl-3 butène-3 one-2. $C_{17}H_{26}O$. — Ce composé est obtenu par condensation de méthylhexylcétone avec l'aldéhyde II. $\hat{E}_{17}$ 178°; Rdt 35 %; $n_{D, 20}$ 1,4918.

Tous ces produits possèdent une odeur forte et pénétrante. Dans cette Note, nous avons présenté quelques composés; un Mémoire détaillé paraîtra ultérieurement au *Bulletin de la Société Chimique de France*.

(¹) DIELDS et ALDER, *Liebigs Ann.*, 470, 1929, p. 62.

(²) SFIRAS, *Recherche*, n° 8, 1958, p. 39.

(³) MOUSSERON et CANNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 398.

(Laboratoire de Chimie organique, École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure d'oxalyle sur les N, N-dialcoylurées et les N, N-dialcoylbiurets*. Note de MM. HENRY NAJER, PIERRE CHABRIER, RENÉ GIUDICELLI et JACQUES MENIN, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs constatent que le chlorure d'oxalyle réagit sur les N, N-dialcoylurées en conduisant, sans milieu intermédiaire, à l'oxalyl bis-[N'-(N, N-dialcoylurée)], alors qu'en milieu benzénique on obtient la carbonyl bis-[N'-(N, N-dialcoylurée)]. L'interaction du chlorure d'oxalyle et des N, N-dialcoylbiurets conduit à un dérivé oxalyle cyclique : l'acide N, N-dialcoylcarboxamide-I parabanique.

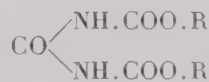
Dans une précédente Note ⁽¹⁾, nous avons étudié l'action du chlorure d'oxalyle sur quelques carbamates d'alcoyle et de β -halogénoalcoyle (I) et constaté qu'en opérant, sans milieu intermédiaire, on obtenait uniquement un dérivé oxalyle (II), alors qu'en présence d'un grand volume de benzène, on isolait uniquement le dérivé carbonyle (III). Le benzène joue le rôle d'un agent de décarbonylation.



(I)



(II)



(III)

Dans le présent travail, nous nous proposons d'opposer le chlorure d'oxalyle à un certain nombre de N, N-dialcoylurées (IV) et N, N-dialcoylbiurets (V), la réaction étant effectuée, soit sans milieu intermédiaire, soit en présence de benzène.



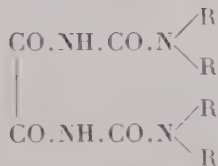
(IV)

(IVa) R = CH₃(IVb) R = C₂H₅

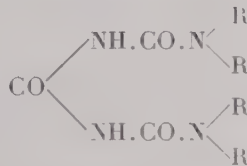
(V)

(Va) R = CH₃(Vb) R = C₂H₅

Th. Bornwater ⁽²⁾ prépare la carbonyl bis-[N'-(N, N-diméthylurée)] (VIIa), en faisant agir le chlorure d'oxalyle sur la N, N-diméthylurée (IVa), au sein du benzène, à chaud. Le même auteur essaye, sans succès, d'obtenir l'oxalyl bis-[N'-(N, N-diméthylurée)] (VIa), en opérant dans l'éther, à froid.



(VI)

(VIa) R = CH₃(VIb) R = C₂H₅

(VII)

(VIIa) R = CH₃(VIIb) R = C₂H₅

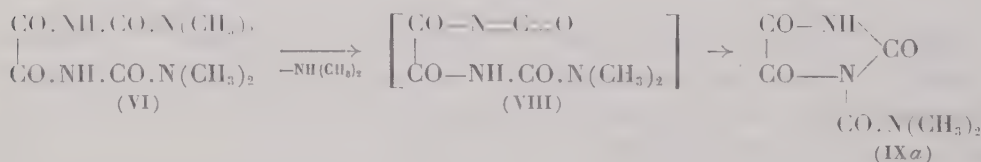
Si l'on mélange, vers 0°, 1,2 mol/g de chlorure d'oxalyle à 2 mol/g de

N, N-diméthylurée (IV *a*), puis que l'on porte le mélange pendant 15 mn à 80°, on obtient une masse noire, goudronneuse, d'où l'on peut extraire, par traitement à l'isopropanol, avec un rendement de 5 %, le dérivé oxalyle (VI *a*).

En travaillant dans les mêmes conditions, mais en substituant la N, N-diéthylurée (IV *b*) à la N, N-diméthylurée (IV *a*), on prépare (Rdt 12 %) l'oxalyl bis-[N'-(N, N-diéthylurée)] (VI *b*).

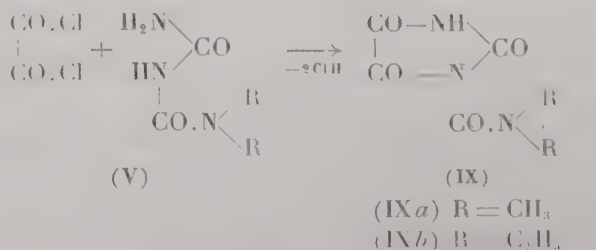
Si l'on ajoute le chlorure d'oxalyle à la N, N-diméthylurée (IV *a*), à la température ambiante, sans prendre la précaution de refroidir préalablement, et qu'on chauffe le mélange 4 h au bain-marie bouillant, on isole (Rdt 15 %), non plus le dérivé oxalyle (VI *a*), mais un composé dont l'analyse élémentaire correspond à la formule de l'acide N, N-diméthylcarboxamide-1 parabanique (IX *a*). Nous avons confirmé sa structure, en l'identifiant au composé résultant de l'action du chlorure d'oxalyle sur la N, N-diméthylbiuret (V *a*) (voir ci-dessous).

Sa formation s'expliquerait par une décomposition de l'oxalyl bis-[N'-(N, N-diméthylurée)] (VI *b*) avec départ d'une molécule de diméthylamine, l'isocyanate (VIII) formé, composé instable, se réarrangeant en acide N, N-diméthylcarboxamide-1 parabanique (IX *a*).



En faisant agir le chlorure d'oxalyle sur la N, N-diméthylurée (IV *a*) ou la N, N-diéthylurée (IV *b*), à chaud, au sein du benzène, nous retrouvons les résultats déjà constatés par Th. Bornwater (²) : formation exclusive d'un dérivé carbonyle (VII) (Rdt 35 à 40 %), le benzène jouant, comme dans le cas des carbamates (I), le rôle d'un agent de décarbonylation.

Par interaction de quantités équimoléculaires de chlorure d'oxalyle et d'une N, N-dialcoylbiuret (V), soit sans milieu intermédiaire, soit dans le benzène, on obtient — avec un rendement très satisfaisant — un acide N, N-dialcoylcarboxamide-1 parabanique (IX), dérivés de l'acide parabanique non décrits jusqu'ici. La nature du milieu réactionnel est donc sans influence sur le cours de la réaction.



Les biurets (V) contenant un groupement amide secondaire, la formation exclusive d'un dérivé oxalyle est en accord avec les observations de Th. Bornwater ⁽²⁾, qu'en milieu benzénique, le chlorure d'oxalyle réagit sur les amides primaires en formant un dérivé carbonyle, et sur les amides secondaires en conduisant au dérivé oxalyle.

Formules et analyses des nouveaux composés.

	F (°C).	
$\begin{array}{c} \text{CO} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \end{array}$	176-177 (*)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé } \%, \text{ C } 41,58; \text{ H } 6,93; \text{ N } 27,72 \\ \text{Trouvé } \%, \text{ C } 41,5; \text{ H } 7,3; \text{ N } 27,64 \end{array} \right.$
$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	225-228	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé } \%, \text{ C } 41,74; \text{ H } 6,08; \text{ N } 24,35 \\ \text{Trouvé } \%, \text{ C } 42,0; \text{ H } 6,1; \text{ N } 24,35 \end{array} \right.$
$\begin{array}{c} \text{CO} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{cases} \end{array}$	124	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé } \%, \text{ C } 51,16; \text{ H } 8,53; \text{ N } 21,7 \\ \text{Trouvé } \%, \text{ C } 50,6; \text{ H } 8,7; \text{ N } 21,45 \end{array} \right.$
$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	182-183	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé } \%, \text{ C } 50,35; \text{ H } 7,69; \text{ N } 19,58 \\ \text{Trouvé } \%, \text{ C } 50,3; \text{ H } 7,7; \text{ N } 19,63 \end{array} \right.$
$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NH} \diagup \text{CO} \\ \quad \diagdown \\ \text{CO}-\text{N} \\ \\ \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	265	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé } \%, \text{ C } 38,91; \text{ H } 3,78; \text{ N } 22,70 \\ \text{Trouvé } \%, \text{ C } 39,2; \text{ H } 4,0; \text{ N } 22,66 \end{array} \right.$
$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NH} \diagup \text{CO} \\ \quad \diagdown \\ \text{CO}-\text{N} \\ \\ \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	165-166	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé } \%, \text{ C } 45,07; \text{ H } 5,16; \text{ N } 19,71 \\ \text{Trouvé } \%, \text{ C } 45,6; \text{ H } 5,2; \text{ N } 19,75 \end{array} \right.$

(*) Ce composé a déjà été préparé par Th. Bornwater ⁽²⁾, qui le recrystallise dans l'eau, formant ainsi un semi-hydrate, F 139-140°. Nous l'avons recrystallisé dans l'alcool absolu, puis séché pendant 6 h à 110° sous 20 mm et sur anhydride phosphorique, obtenant ainsi le composé anhydre.

En résumé, lorsqu'on fait réagir le chlorure d'oxalyle sur une N, N-dialcoylurée (IV), sans milieu intermédiaire, on forme un dérivé oxalyle (VI), alors qu'en opérant en milieu benzénique on isole un dérivé carbonyle (VII). Le benzène joue, comme dans le cas des carbamates (I), le rôle d'un agent de décarbonylation.

Par interaction du chlorure d'oxalyle et d'une N, N-dialcoylbiuret (V), on obtient, indépendamment du milieu réactionnel, un acide N, N-dialcoyl-carboxamide-1 parabanique.

(1) H. NAJER et PH. MABILLE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2727.

(2) TH. BORNWATER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 31, 1912, p. 105-141.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Comportement dynamique des électrons rapides dans une lamelle cristalline.* Note (*) de MM. **PIERRE PERIO** et **MAX TOURNARIE**, présentée par M. Francis Perrin.

La substitution d'un « espace mixte » à l'espace réciproque facilite la manipulation de l'équation dynamique. La loi de Friedel est conservée. L'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin-Rayleigh apparaît comme une approximation plane et explique l'évolution de certaines images en microscopie électronique.

La théorie dynamique de la diffraction des électrons ⁽¹⁾ a été calquée sur celle des rayons X ⁽²⁾. Aussi la résolution des équations nécessite des hypothèses de plus en plus restrictives sur les cas traités tout en entraînant une complication croissante des solutions même approchées ⁽³⁾. Nous avons cherché une autre voie permettant de serrer plus près la réalité physique. Trois faits essentiels ressortent de l'analyse de la propagation des électrons :

1° La diffusion élastique des électrons rapides est très faible en arrière. Cette propriété n'avait pas été exploitée. Elle permet de ne considérer l'évolution du faisceau diffracté que dans le sens de propagation du faisceau incident. A l'entrée et à la sortie du cristal, l'intensité du faisceau n'est pas modifiée par réflexion de plus de 10^{-6} %. La position de la face de sortie est donc sans influence sur l'évolution à l'intérieur du cristal et l'on peut la rejeter à l'infini en convenant de prendre l'état des faisceaux à la profondeur x_1 pour celui du diagramme de diffraction d'une lamelle d'épaisseur x_1 (origine prise sur la face d'entrée).

2° Comme le faisceau évolue dans le sens de propagation, la transformation de Fourier dans cette direction est mal adaptée pour le décrire. En effet, la solution stationnaire dans le temps n'est pas périodique dans la direction de propagation.

3° Le plus souvent, la face d'entrée est parallèle à un plan (x_2, x_3) de haute densité. Le cristal est orienté de telle façon que les taches de diffraction peuvent être indexées *okl*; la structure périodique du cristal suivant x_1 échappe aux électrons et nous pouvons le considérer comme continu suivant cette direction.

Nous n'effectuons donc la transformation de Fourier que suivant les deux directions x_2 et x_3 auxquelles correspondent X_2 et X_3 dans le plan réciproque. L'équation de Schrödinger fait intervenir les φ_{kl} qui sont $2m/\hbar^2$ fois les coefficients du développement en série de Fourier de la projection $V(x_2, x_3)$ du potentiel sur (x_2, x_3) , et K_{00} , le vecteur d'onde du faisceau incident dans le vide. Pour un faisceau repéré par ses directions réciproques ε_2 et ε_3 , la solution peut être décomposée en un ensemble

de directions discrètes pilotant des ondes d'amplitude $\varphi_{kl}(x_1)$ satisfaisant à

$$(1) \quad \left[\mathbf{L}_{kl}^2 + \frac{d^2}{dx_1^2} \right] \varphi_{kl}(x_1) = \sum_{mn}' \nu_{mn} \varphi_{k-m, l-n}(x_1),$$

avec

$$\mathbf{L}_{kl}^2 = \mathbf{K}_{00}^2 - \nu_{00} - 4\pi^2 \mathbf{A}_2^2 [k + \varepsilon_2]^2 - 4\pi^2 \mathbf{A}_3^2 [l + \varepsilon_3]^2.$$

Solution rigoureuse. — L'ensemble des $\varphi_{kl}(x_1)$ représenté par $|x_1\rangle$ satisfait à l'équation différentielle

$$(2) \quad \frac{d}{dx_1} |x_1\rangle = \mathbf{M} |x_1\rangle$$

qui définit la matrice de propagation $\mathbf{M}$. L'intégration de (2) donne

$$(3) \quad |x_1\rangle = e^{x_1 \mathbf{M}} |0+\rangle.$$

En portant (3) dans (1), on obtient

$$(4) \quad \mathbf{M}^2 = \mathbf{V} - \mathbf{L}^2.$$

En milieu non absorbant $\exp(x_1 \mathbf{M})$ est unitaire. Il faut donc que

$$(5) \quad \mathbf{M} + \mathbf{M}^\dagger = \mathbf{0},$$

$\mathbf{0}$ étant la matrice nulle. La recherche d'une matrice $\mathbf{M}$ répondant approximativement à (4) doit se faire en conservant (5) et peut se faire à partir d'une première approximation cinématique. On itère suivant

$$(6) \quad \mathbf{M}_{n+1} = \mathbf{M}_n + \frac{i}{4} \mathbf{L}^{-1} [\mathbf{M}_n^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{V}] + \frac{i}{4} [\mathbf{M}_n^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{V}] \mathbf{L}^{-1}.$$

La loi de Friedel est rigoureusement conservée : soit $\langle u_{kl} |$ défini par $\varphi_{kl}(x_1) = \langle u_{kl} | x_1 \rangle$ et $\mathbf{T}$ la matrice de transformation orthogonale qui change le signe des indices. On montre que

$$(7) \quad \langle u_{\bar{k}\bar{l}} | e^{x_1 \mathbf{M}} | 0+ \rangle = \langle u_{kl} | e^{x_1 \mathbf{M}^\dagger \mathbf{T}} | 0+ \rangle.$$

L'amplitude du nœud kl pour un faisceau incident $\varepsilon_2 \varepsilon_3$ est donc conjuguée de celle du nœud $\bar{k}\bar{l}$ pour le faisceau $\bar{\varepsilon}_2, \bar{\varepsilon}_3$. Dans les applications où $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 0$, on devra nécessairement prendre un nombre impair de faisceaux possibles. Enfin l'invalidité apparente de la loi de Friedel obtenue par certains calculs approchés (1) doit vraisemblablement être attribuée à une dissymétrie dans les approximations.

Application. — L'application des équations précédentes demande le recours, soit aux calculatrices électroniques, soit à une approximation supplémentaire. L'approximation plane du type WKBR revient à négliger le terme d'interférence entre les faisceaux dû à leur déphasage par inclinaison. Les amplitudes peuvent être considérées comme proportionnelles

aux coefficients du développement en série de Fourier d'un « potentiel dynamique » V_0 de modulée unité :

$$(8) \quad V_0(x_2, x_3) = e^{\frac{i x_1 V(x_2, x_3)}{2 V_0}}.$$

On en tire immédiatement plusieurs conséquences.

L'image cohérente en microscopie électronique, considérée comme transformée inverse du diagramme de diffraction, est d'autant plus contrastée que le diaphragme objectif est plus petit et d'autant plus finement détaillée que le diaphragme est plus ouvert, ces détails n'étant pas forcément représentatifs du potentiel vrai.

On peut traiter analytiquement la diffraction par un potentiel sinusoïdal dans les deux directions, ce qui correspond à neuf nœuds permis. Tous les nœuds permis et interdits sont représentés dans le diagramme et l'amplitude des faisceaux oscille sans période bien définie. Avec un potentiel interne de 10 V pour 01, 00, 0 $\bar{1}$, 5 V pour 10 et $\bar{1}0$, et 2,5 V pour 11, 1 $\bar{1}$, $\bar{1}1$ et $\bar{1}\bar{1}$, et des électrons incidents de 100 keV, l'annulation du faisceau direct a lieu pour 120, 240, 276, 433, 552, 590 Å, etc. de pénétration. La solution n'est donc plus pendulaire, mais l'intensité se répartit peu à peu entre les nœuds permis et interdits, produisant un affaiblissement sensible des premiers.

(*) Séance du 9 novembre 1959.

(1) C. H. MAC GILLAVRY, *Physica*, 7, 1940, p. 329.

(2) H. BETHE, *Ann. Phys. Lpz.*, 87, 1928, p. 55.

(3) K. KAMBE, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 13.

(4) F. FUJIMOTO, *The extension of the dynamical Theory of Electron diffraction to the Case of many Reflection*, Univ. of Tokio, mai 1959.

RADIOGÉOLOGIE. — *Mesure de l'âge de l'une des coulées volcaniques issues du Puy-de-la-Vache (Puy-de-Dôme) par la méthode du carbone 14.* Note (*) de M. HENRI PELLETIER, M^{me} GEORGETTE DELIBRIAS, M. JACQUES LABEYRIE, M^{lle} MARIE-THÉRÈSE PERQUIS et M. AIMÉ RUDEL, présentée par M. Francis Perrin.

Le recouvrement des terrains par les laves volcaniques crée des conditions particulièrement bonnes pour le datage des éruptions correspondantes par la méthode du ^{14}C . La grande éruption du Puy-de-la-Vache, en Auvergne, a été datée ainsi; on a trouvé : 5 690 ans ($\pm$ 350 ans) avant J.-C.

Les éruptions volcaniques de la chaîne des puys en Auvergne ayant eu d'importantes conséquences géologiques et géographiques pour cette région, et étant parfois en relation avec des gisements préhistoriques, la détermination précise de leur âge peut présenter un très grand intérêt.

La conservation presque intacte des appareils volcaniques d'une part, les modifications apportées au relief par l'érosion depuis l'établissement des coulées volcaniques d'autre part, et enfin les contenus fossiles des sols sur lesquels se sont épanchées les laves ne permettent pas encore l'établissement d'une datation satisfaisante par les méthodes géologiques classiques.

Par contre, la méthode utilisant la mesure de la décroissance de la radioactivité du ^{14}C semble particulièrement adaptée à une estimation précise de l'âge des éruptions.

Les conditions mêmes dans lesquelles se sont effectués la fixation et l'enfouissement du matériel pouvant servir aux mesures de datage semblent, en outre, apporter toutes garanties.

Les coulées de lave ont en effet recouvert assez brusquement une végétation active en lui faisant subir les effets d'une température qui l'ont déshydratée et carbonisée partiellement.

Par suite de sa solidification postérieure, la lave a formé au-dessus un épais manteau résistant, mettant les restes végétaux à l'abri des atteintes météoriques et des déprédations variées, telles que celles produites par la pénétration de racines de végétaux plus récents. En certaines zones des coulées, la lave par suite d'un refroidissement plus lent, se montre particulièrement compacte, et n'a pu donner lieu à aucune infiltration. De plus, le sol qu'elle recouvre a subi du fait de la chaleur dégagée lors de l'épanchement, une cuisson qui en a fixé définitivement la structure et lui a conféré une meilleure résistance mécanique, ce qui garantit que l'échantillon carboné est resté en place depuis le moment de l'éruption.

C'est de l'un de ces points particulièrement favorables que provient l'échantillon qui a servi à nos mesures.

Nous avons profité de ces circonstances pour essayer de mesurer l'âge de l'une des grandes coulées de lave de la chaîne des puys, celle qui s'étend

du Puy-de-la-Vache jusqu'à Saint-Saturnin (Puy-de-Dôme) et qui est considérée comme une des plus récentes du Massif Central.

Le point exact du prélèvement se trouve sur le flanc Sud-Est de la coulée, à 300 m environ au Sud-Ouest de la place du vieux château de Saint-Saturnin, en suivant le chemin qui descend vers la Monne et à l'endroit où il bifurque par 45°39'28" lat. N et 3°5'32" long. E (M. I.).

L'échantillon a été prélevé il y a une quinzaine d'années.

Il est constitué par quelques grammes de branche de chêne carbonisée qui était encastrée dans le sol supportant la coulée, au contact du sol végétal fossile et de la coulée. En cet endroit la coupe s'établit comme suit :

De bas en haut :

— sable argileux d'origine granitique contenant maints débris végétaux carbonisés;

— une couche de cendres claires 1 cm d'épaisseur;

— cendres compactes et noires 25 cm;

— enfin basalte massif de la coulée, sur une puissance de 10 m environ.

L'âge de l'échantillon a été mesuré sur l'installation de datage du Centre d'Études nucléaires de Saclay, avec les traitements habituels ⁽¹⁾. On a trouvé 7 650 ans ($\pm$ 350 ans).

L'éruption a donc eu lieu 5 690 ans ($\pm$ 350 ans) avant le début de l'ère chrétienne, les 350 ans d'erreur indiqués sont calculés d'après les fluctuations statistiques du rayonnement β du ¹⁴C pendant la durée de la mesure.

(*) Séance du 19 octobre 1959.

(1) G. DELIBRIAS et M.-TH. PERQUIS, *B. I. S. T. du C. E. A.*, 26, 1958, p. 1-3.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Particularités structurales des phyllodes décurrents chez les Acacia australiens de la section « Alatae ».*
Note (*) de M. ROBERT LEMESLE et M^{lle} JACQUELINE ROUSSEAU,
présentée par M. René Souèges.

Les portions basiliaires des phyllodes, chez certains *Acacia*, forment deux ailes opposées et continues. Leur mésophylle est entièrement chlorophyllien chez les *A. alata* et *A. diptera*; chez les *A. stenoptera* et *A. glaucoptera*, il se compose de deux bandes de tissu palissadique séparées par une large zone tannifère non assimilatrice.

Certaines espèces australiennes d'*Acacia*, classées par Benthham ⁽¹⁾ dans la section « *Alatae* », se font remarquer par les phyllodes distiques, falciformes, fortement décurrents; leurs prolongements inférieurs forment ainsi sur la tige deux ailes opposées, continues, dont la largeur varie ordinairement de 2 à 4 mm. De tels caractères ont été signalés chez les *Acacia alata* R. Br., *A. diptera* Lindl., *A. stenoptera* Benth. et *A. glaucoptera* Benth., espèces localisées en des contrées xérothermiques du sud-ouest de l'Australie.

La présente Note sera consacrée à l'étude structurale de ces ailes, lesquelles ne doivent pas être confondues avec les « macroptères », expansions aliformes d'origine caulinaire, assez fréquentes chez les Papilionacées.

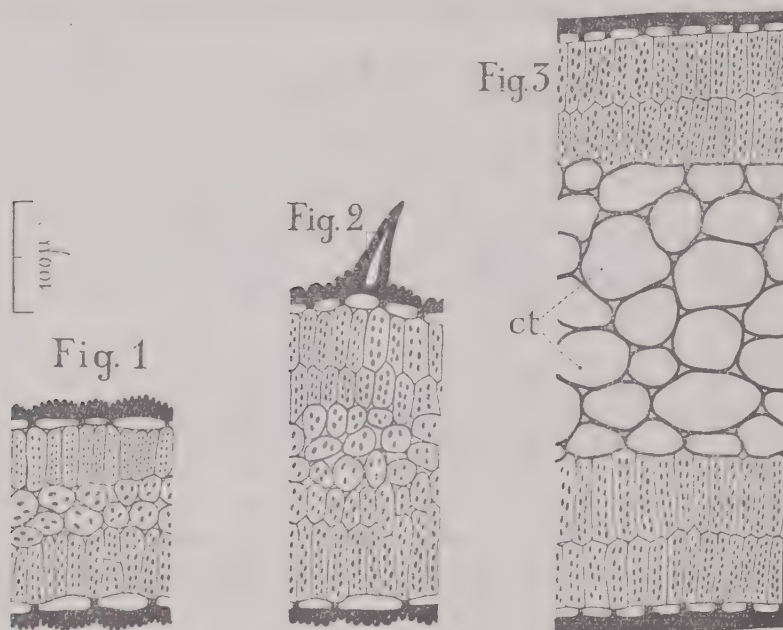
Acacia alata R. Br. — Les ailes de cette espèce se recourbant plus ou moins, on peut distinguer une face convexe et une face concave; la section transversale de la tige ailée se montre ainsi légèrement canaliculée. Assez minces sur la majeure partie de leur étendue (180 μ d'épaisseur), ces ailes se dilatent près de leur bord externe.

Sur chaque face, les cellules épidermiques sont allongées tangentiellement et pourvues d'une forte cuticule très festonnée; les stomates nombreux, superficiels avec une ample chambre sous-stomatique. Sur le bord renflé de l'aile, on remarque la présence de poils tecteurs constitués d'un élément conique ou arqué, de 70 à 180 μ , à paroi cutinisée.

Tout le mésophylle est chlorophyllien, du type isolatéral. Au-dessous de chaque épiderme, le tissu palissadique se compose d'une rangée de cellules très allongées. La région centrale, moins riche en chloroplastes, comprend trois à quatre assises d'éléments sphériques ou ovoïdes. Le bord renflé de l'aile est occupé par un considérable paquet fibreux, lequel englobe un faisceau marginal.

Cette structure que nous venons de décrire se retrouve dans la plupart des spécimens examinés. Cependant certains échantillons, originaires des mêmes contrées, se distinguent par quelques particularités : 1° La présence de poils tecteurs non seulement sur le bord renflé de l'aile, mais aussi sur les faces, en même temps que leur longueur s'accroît (jusqu'à 400 μ). 2° L'existence, au-dessous de chaque épiderme, de cellules oxalifères. 3° La réduction du tissu palissadique du mésophylle, lequel tend à devenir bifacial. Ces modifications correspondent sans doute à des variations dans les conditions de xérophilie et d'héliophilie.

Acacia diptera Lindl. — Ici, les ailes un peu plus épaisses sont encore incurvées, mais non renflées aux extrémités; les poils tecteurs se rencontrent sur les bords et sur les faces; leur longueur varie de 100 à 180 μ . Sous chaque épiderme, on observe deux rangées de cellules palissadiques, celles de la face convexe plus hautes que celles de la face opposée: ce tissu passe graduellement à une région centrale moins chlorophyllienne formée de trois à quatre assises d'éléments globuleux ou ovoïdes. Sur le bord libre de l'aile, un gros arc fibreux coiffe un faisceau marginal.



Coupes d'une portion de l'aile chez les *Acacia alata* (fig. 1); *A. diptera* (fig. 2), *A. stenoptera* (fig. 3) — ct, cellules tannifères de la zone centrale du mésophylle.

Acacia stenoptera Benth. — Chez cette espèce, ainsi que chez la suivante, les ailes ne se replient pas et se montrent totalement dépourvues de poils tecteurs.

L'épaisseur des ailes de l'*A. stenoptera* peut atteindre 550 μ . Les cellules épidermiques ont une forte cuticule lisse. Le mésophylle, du type isolatéral diplophylle, comprend, sous chaque épiderme, deux assises d'éléments palissadiques très chlorophylliens; ce chlorenchyme passe brusquement, en dedans, à une région parenchymateuse non assimilatrice constituée de grandes cellules à paroi lignifiée; le tanin, sous la forme d'un contenu jaunâtre, remplit la cavité de toutes ces cellules; de plus, les réactifs microchimiques appropriés permettent d'affirmer que ce tanin est associé à des composés résineux et à un mucilage pectosique; sur le bord externe de l'aile, un gros cordon de fibres scléreuses coiffe un faisceau conducteur marginal.

Acacia glaucoptera Benth. — Le mésophylle réalise le même type que dans l'espèce précédente et les constituants de la zone centrale non assimilatrice renferment un contenu semblable; cependant, la paroi de ces éléments tannifères reste toujours de nature cellulosique. De plus, sous chaque épiderme, il existe de nombreuses cellules oxalifères.

Conclusion. — Chez ces quatre espèces d'*Acacia* de la section « *Alatæ* », les ailes présentent ainsi deux types structuraux distincts :

Le premier caractérisé par les ailes plus ou moins recourbées, la présence de poils tecteurs, le mésophylle entièrement assimilateur, le plus souvent à tendance isolatérale, avec une ou deux rangées d'éléments palissadiques sur chaque face, et une étroite région centrale à cellules globuleuses ou ovoïdes moins riches en chloroplastes.

Le second se distingue par les ailes plus épaisses et coriaces, jamais repliées, complètement glabres, à mésophylle comprenant deux bandes de tissu assimilateur fortement palissadique, séparées par une large zone centrale de grands éléments non chlorophylliens, lesquels renferment un complexe de tanin et de résine associé à un mucilage pectosique.

Le premier type se rencontre chez les *Acacia alata* R. Br. et *A. diptera* Lindl.; le second chez les *Acacia stenoptera* Benth. et *A. glaucoptera* Benth.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(¹) G. BENTHAM, *Flora australiensis*, 2, London, 1866, p. 320.

(Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Poitiers.)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude des pigments du genre Nicotiana*. Note de M. CAMILLE IZARD, transmise par M. Pierre Dangeard.

Au cours des deux dernières années, nous avons entrepris des recherches systématiques concernant la pigmentation de différentes espèces et variétés du genre *Nicotiana*, en vue de mettre éventuellement en évidence des relations d'ordre chimique entre les diverses sections de la classification de Goodspeed (1954) ⁽¹⁾.

Dans ce travail, nous sommes plus particulièrement intéressé aux anthocyanidines. La technique suivie a été la suivante : extraction par l'acide chlorhydrique froid à 1 %, hydrolyse à chaud en milieu fortement acide, épuisement par l'alcool isoamylique; le pigment, déposé sur papier Whatman n° 1, est chromatographié avec trois solvants différents, en présence d'échantillons authentiques (Bate-Smith, 1954) ⁽²⁾.

En accord avec Goodspeed, la coloration de la corolle des diverses espèces, permet de définir grossièrement trois catégories : de jaune à vert pour le sous-genre *Rustica* et certaines espèces du sous-genre *Petunioides* comme *N. langsdorffii*, *N. trigonophylla*, *N. undulata* et *N. arentsii*; de blanc à rouge pour le sous-genre *Tabacum* et *N. forgetiana* du sous-genre *Petunioides*; blanc, avec ou sans traces d'anthocyanes pour le sous-genre *Petunioides*. En fait, mis à part le sous-genre *Tabacum* et *N. forgetiana*, les *Nicotianæ* sont caractérisées par une très faible coloration. De plus, certaines espèces ou variétés à corolle jaune ayant parfois l'ovaire, la tige ou les pétioles plus ou moins violacés, nous avons étudié leur pigmentation au niveau de ces différents organes. Enfin, des renseignements concernant la dominance ont pu être obtenus par l'étude d'hybrides interspécifiques. Le présent travail a donc porté, en définitive, sur une centaine d'espèces, variétés ou hybrides susceptibles d'élaborer des anthocyanes.

I. SOUS-GENRE *Rustica*. — Les trois sections *Paniculatæ*, *Thyrsofloræ* et *Rusticæ* comportent des espèces à fleurs jaunes; cependant, *N. glauca* synthétise des anthocyanes localisées sur la tige et les jeunes feuilles. *N. glauca* var. *lateritia* a des fleurs jaunes maculées de violet. Dans la section *Rusticæ*, la variété *Cerinthoides* a l'ovaire légèrement pigmenté. *N. glauca* (Izard, 1958) ⁽³⁾ et *N. rustica* var. *cerinthoides* contiennent de la delphinidine; chez *N. glauca* var. *lateritia*, nous avons détecté une tache principale de delphinidine et un peu de cyanidine.

II. SOUS-GENRE *Tabacum*. — Celui-ci comprend les deux sections *Tomentosæ* et *Genuinæ*. La section *Genuinæ* qui réunit toutes les variétés de l'espèce *N. tabacum*, est caractérisée par la présence de cyanidine; nous avons examiné une trentaine de variétés provenant des diverses parties du monde : toutes ne contenaient pratiquement que de la cyanidine.

Dans la section *Tomentosæ*, *N. otophora* ne contient également que de la cyanidine; *N. glutinosa* synthétise de la cyanidine et quelques traces de delphinidine, notamment en fin de saison.

III. SOUS-GENRE *Petunioides*. — Parmi les neuf sections du sous-genre, seule la section *Trigonophyllæ* (*N. trigonophylla* et *N. palmeri*) ne renferme que des espèces non pigmentées, du moins sous notre climat. Dans la section *Undulatæ*, *N. undulata* et *N. arentsii* (tige) ne contiennent que de la delphinidine; il en est de même pour les sections *Repandæ* (*N. repanda*, *N. nesophila*), *Noctifloræ* (*N. noctiflora*, *N. petunioides*), *Acuminatæ* (*N. acuminata*, *N. pauciflora*, *N. attenuata*, *N. corymbosa*, *N. miersii*, *N. linearis*), *Bigelovianæ* (*N. bigelovii*, *N. bigelovii* var. *quadrivalvis*) et *Nudicaules* (*N. nudicaulis*). La section *Alatæ* est intéressante car elle comporte, outre *N. sylvestris* espèce à fleurs blanches et *N. langsдорffii* à fleurs jaunes mais à pollen bleu, une série d'espèces à fleurs plus ou moins pigmentées et à anthères violettes. L'étude chimique a montré que toutes les espèces de cette section, sauf *N. sylvestris*, synthétisaient de la delphinidine comme pigment principal et de la cyanidine comme pigment secondaire, notamment au niveau des anthères. La section *Suaveolentes* qui groupe les espèces d'origine australienne, est assez homogène; en effet, la majorité des espèces examinées (*N. suaveolens*, *N. maritima*, *N. excelsior*, *N. exigua*, *N. occidentalis*, *N. debneyi*) contiennent de la delphinidine. Seule, *N. megalosiphon* dont les anthères sont violettes, synthétise un peu de cyanidine en plus de la delphinidine qui reste le pigment principal et s'apparente ainsi aux espèces de la section *Alatæ*.

De ce qui précède, nous pouvons conclure que le sous-genre *Tabacum* est caractérisé par sa faculté de synthétiser de la cyanidine, alors que les espèces pigmentées des sous-genres *Rustica* et *Petunioides* élaborent essentiellement de la delphinidine; seules les espèces de la section *Alatæ* et *N. megalosiphon*, contiennent très régulièrement, outre de la delphinidine, quelques traces de cyanidine :

	Sous-genre <i>Rustica.</i>	Sous-genre <i>Tabacum.</i>	Sous-genre <i>Petunioides.</i>
Anthocyanidines.			
Fréquence	Rare	Commune	Commune
	<i>Delphinidine</i>	<i>Cyanidine</i>	<i>Delphinidine</i>
Nature.....	ou plus rarement delphinidine avec traces de cyanidine (<i>N. glauca</i>)	ou plus rarement, cyanidine avec traces de delphinidine (<i>N. glutinosa</i>)	ou delphinidine avec traces de cyanidine (<i>Alatæ</i>)

Par ailleurs, l'étude d'une trentaine d'hybrides interspécifiques a permis de dégager les faits généraux ci-après :

a. Tout hybride d'espèces faisant intervenir le génome *N. tabacum* (*Genuinæ*) synthétise, soit de la cyanidine : *N. tabacum* × *N. sylvestris*, *N. glutinosa* × *N. tabacum* (*N. glutinosa* × *N. sylvestris*) × *N. tabacum*, soit de la cyanidine avec quelques traces de delphinidine : *N. quadrivalvis* × *N.*

tabacum, *N. suaveolens* $\times$ *N. tabacum*, *N. rustica* $\times$ *N. tabacum*, *N. glauca* $\times$ *N. tabacum*.

b. Tout hybride d'espèces ne faisant pas intervenir le génome *N. tabacum* (*Genuinæ*) synthétise, soit de la delphinidine : *N. suaveolens* $\times$ *N. bigelovii*, *N. suaveolens* $\times$ *N. plumbaginifolia*, *N. bigelovii* $\times$ *N. glauca*, *N. glauca* $\times$ *N. longiflora*, etc.; soit de la delphinidine avec quelques traces de cyanidine : *N. glauca* $\times$ *N. langsdorffii*, *N. repanda* $\times$ *N. sylvestris*, *N. glutinosa* $\times$ *N. glauca*, *N. bigelovii* $\times$ *N. glutinosa*, *N. glutinosa* $\times$ *N. suaveolens*, *N. suaveolens* $\times$ *N. megalosiphon*, *N. paniculata* $\times$ *N. langsdorffii*.

Il existe cependant une exception remarquable avec l'hybride *N. glutinosa* (*Tomentosæ*) $\times$ *N. sylvestris* dont la cyanidine constitue le pigment principal; c'est le seul cas où un hybride de *N. glutinosa* se comporte comme un hybride de *N. tabacum* (*Genuinæ*). Tout se passe comme si *N. sylvestris* renforçait certains caractères spécifiquement *Tabacum* de l'espèce *N. glutinosa* qui a bien sa place dans le sous-genre *Tabacum*. Par contre, *N. sylvestris*, elle-même dépourvue d'anthocyanes, paraît plus proche du sous-genre *Tabacum* que du sous-genre *Petunioides* et la position que lui attribue Goodspeed dans la section *Alutæ* paraît peu justifiée. Sans aller jusqu'à incorporer *N. sylvestris* dans le sous-genre *Tabacum* (Kostoff, 1943) (¹), cette espèce qui, d'après Goodspeed, « is a product of specialization, a derivative of a stock incorporating characters of all three subgenera », pourrait constituer une section particulière (*Sylvestræ*) du sous-genre *Petunioides*.

En résumé, les recherches rapportées ci-dessus, confirment dans son ensemble la classification de Goodspeed et révèlent des différences fondamentales entre les espèces des sous-genres *Tabacum* et *Petunioides*, en ce qui concerne la nature et la synthèse des anthocyanidines.

(¹) T. H. GOODSPEED, *The genus Nicotiana, Chronica Botanica*, 1954, p. 1-536.

(²) E. C. BATE-SMITH, *Biochem. Journal*, 58, n° 1, 1954, p. 122-125.

(³) C. IZARD, *Ann. Inst. Tabacs*, Bergerac, 1958, p. 67-76.

(⁴) D. KOSTOFF, *Cytogenetics of the genus Nicotiana*, State's Printing House, Sofia, 1943, p. 1-1071.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action du cyanure de potassium sur les stades prégastruléens de l'œuf de Salmo irideus (Truite arc-en-ciel).*
Note de MM. CHARLES DEVILLERS, JERZY DOMURAT et M^{me} JULIETTE COLAS,
présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiét.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾ nous avons montré que l'action ménagée du KCN permettait de dissocier, dans la gastrulation, les mouvements morphogénétiques, peu sensibles, de la différenciation cellulaire, plus sensible. L'inhibition de cette dernière est toutefois réversible et le report en eau courante provoque la reprise de la morphogenèse au cours de laquelle se manifestent pourtant des troubles graves.

L'action immédiate sur la différenciation peut résulter du seul arrêt, réversible, des mitoses. L'action lointaine implique, très probablement, l'altération de constituants cellulaires, non encore déterminés, engagés dans le processus de différenciation.

En limitant nos nouvelles recherches aux seuls stades prégastruléens nous voulions analyser le processus des mitoses mais surtout nous désirions savoir s'il se manifesterait une action lointaine du KCN se répercutant sur la différenciation.

Les œufs, dans leur coque, étaient soumis à l'action de KCN M/1000 neutralisé, à divers stades depuis la ponte jusqu'au début de la gastrulation (température d'élevage, 6° C). Au bout de 24 h une partie du lot était fixée, l'autre placée en eau courante et des prélèvements y étaient faits toutes les 48 h. Les expériences étaient arrêtées, dans les meilleurs cas, à la fermeture du blastopore.

Sur des œufs fraîchement pondus, le cyanure arrête vite la différenciation bipolaire. Après 24 h de traitement le disque embryonnaire a conservé à peu près, son aspect irrégulier du départ tandis que les témoins ont déjà terminé leur deuxième segmentation. Nous ne savons pas si la copulation des pronuclei, non terminée à la mise en expérience, a été ou non arrêtée.

Avec la remise en eau courante se manifestent des différences dans la sensibilité des pontes. Pour les plus résistantes, après 24 h d'eau, le germe a réalisé sa forme normale, circulaire, et il se segmente. Au début les blastomères se scindent irrégulièrement mais c'est là une anomalie passagère qui s'efface après 72 h. Plus rien ne distingue alors ces germes de ceux d'œufs normaux.

Dans les pontes sensibles le mécanisme, cyanosensible, de la différenciation bipolaire paraît avoir été gravement altéré : tout le cytoplasme n'arrive pas à se rassembler dans le blastodisque qui conserve, de ce fait, une forme irrégulière. Il se segmente toutefois, à vitesse normale, mais dégénère vers le stade morula.

L'achèvement de la différenciation bipolaire n'est donc pas une condition préalable à la mise en route de la segmentation, moins sensible à l'action de KCN.

Pour analyser l'effet de KCN sur la mitose, les œufs ont été traités pendant 2, 4, 6, ..., 24 h. Au bout de 2 h les noyaux, au repos ou en division, ont conservé un aspect normal; on ne peut donc encore savoir si les mitoses sont arrêtées; elles le sont très certainement après 4 h : la chromatine commence à se gonfler et les chromosomes ont tendance à s'agglutiner. Dans les noyaux au repos s'observe aussi un début d'altération de la chromatine accompagné d'une légère vacuolisation du (ou des) nucléole. Ces altérations s'accroissant, sur les œufs de 24 h, la chromatine en division ne dessine plus que des plaques irrégulières à chromosomes indiscernables. Les noyaux au repos sont gonflés; le nucléole est une grosse vésicule et le réseau chromatinien s'est contracté (?) en une série de points presque totalement isolés les uns des autres. Dans son ensemble le noyau apparaît très clair.

Malgré leur sévérité apparente ces altérations morphologiques ne sont pas fatales puisque le développement pourra reprendre. Toutefois même dans la série résistante, des blastomères d'un même germe se révèlent plus sensibles que d'autres. L'étude des embryons développés après la remise en eau courante, révèle assez souvent l'existence d'amas de grosses cellules enclavées dans une population de petits blastomères en pleine activité. Le noyau de ces grosses cellules paraît normal mais il ne se divise pas; le volume de ces blastomères montre indiscutablement qu'ils se sont divisés quelque temps après la remise en eau, puis se sont arrêtés. Nous trouvons là un processus, partiellement comparable à celui signalé sur les pontes sensibles mais ici il semblerait que l'activité des autres portions du germe ait préservé ces cellules altérées de la cytolyse.

Par leur présence ces masses inertes ont gêné la morphogenèse qui, dans les parties saines s'effectuait normalement. Dans un cas par exemple une telle masse, en position superficielle dans la région embryonnaire, n'a pas subi la différenciation cérébrale des cellules sous-jacentes. Progressivement elle s'enfonce comme un coin dans le cerveau qu'elle finit par scinder, sa masse devenant de plus en plus importante tout le tube médullaire finit par disparaître. En dessous d'elle, la corde est normalement différenciée.

Conclusion. — La différenciation bipolaire est sensible et, éventuellement, plus sensible que la mitose à l'action du KCN, limitée à 24 h (une durée plus longue provoque sur les stades prégastrulés, des effets irréversibles). Le traitement du germe, pendant sa phase de segmentation, est sans retentissement sur la gastrulation. Celle-ci se déroule normalement et la différenciation cellulaire n'est pas affectée. Les altérations de l'organogenèse, observables sur les embryons, sont d'origine purement mécanique et relèvent d'altérations intervenues pendant la prémorphogenèse. Il semblerait donc qu'aux stades précoces du développement les systèmes cyansensibles révélés par nos précédentes expériences ne fonctionnent pas encore.

(¹) CH. DEVILLERS, J. COLAS et A. M. CANTACUZÈNE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1461.

PHYSIOLOGIE CARDIAQUE. — *Caractères biochimiques du cœur branchial de Myxine glutinosa*. Note de MM. **BORIS RYBAK** et **PIERRE BOIVINET**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

Les mécanismes de l'automatisme contractile du cœur branchial du Cyclostome adulte *M. glutinosa* posent des problèmes très particuliers par suite du caractère totalement aneural de ce cœur (¹). La mise en évidence de la sensibilité du myocarde auriculaire de *M. glutinosa* à l'action du 2-désoxy-D-glucose (²) laissait entendre que le métabolisme énergétique de ce système auriculaire est exclusivement glucidique (²). Dès lors, à partir du glucose-6-phosphate, ce métabolisme glucidique peut suivre deux voies : le cycle Pasteur-Meyerhof, la dérivation phosphogluconique. Nous avons recherché l'existence d'une glucose-6-phosphate déshydrogénase selon la technique de Horecker et Kornberg (³), à partir de la fraction soluble provenant de broyats en tampon glycyl-glycine-NaOH (pH 7,5) de plusieurs oreillettes exsangues de *M. glutinosa* pêchées dans le Gullmarsfjord (Suède) : nous n'avons pu mettre en évidence jusqu'à présent d'activité glucose-6-phosphatédéshydrogénasique. Le myocarde auriculaire de *M. glutinosa* paraît donc avoir un comportement biochimique différent de celui du cœur de Porc (⁴) et il semble, en conséquence, que dans le présent cas la seule voie d'utilisation des sucres soit celle passant par le fructose-6-phosphate. Nous avons alors dosé le glycogène et l'acide lactique : les cœurs extirpés des animaux sont immédiatement plongés dans le liquide physiologique [eau de mer de fond à 32 g/l diluée aux 2/3 selon (¹)], puis ils sont ouverts, selon la technique décrite en (²), ce qui permet d'éliminer toute trace de sang — point important qui donne une justification sur le plan de l'analyse biochimique aux techniques d'ouverture des cœurs

Désignation.	Oreillette.	Ventricule.
Masses essorées (mg).....	6,85 ± 1,5	29,6 ± 0,81
Glycogène (μg/mg de matériel essoré).....	5,06 ± 1	15,3 ± 1,7
Acide lactique (μg/mg de matériel essoré) :		

Série 1 :

Sous la tension d'oxygène du liquide physiologique (à θ ≠ 20°C).....	0,0942	0,266
Après ≠ 2 h de barbotage d'azote dans le liquide physiologique (à θ ≠ 20°C).....	0,11	0,316

Série 2 :

Sous la tension d'oxygène du liquide physiologique (à θ ≠ 20°C).....	0,075	0,58
Après ≠ 40 mn de barbotage d'oxygène dans le liquide physiologique (à θ ≠ 20°C)....	0,038	0,31

avec maintien de leur activité contractile ⁽⁵⁾. Le matériel est ensuite essoré entre des feuilles de papier filtre. Le dosage du glycogène s'effectue d'après la technique classique de Pflüger, s'achevant par une estimation du glucose d'hydrolyse selon la méthode de Folin et Wu; ce dosage peut être conduit sur un seul cœur si celui-ci provient d'un animal de grande taille (≥ 35 cm). L'acide lactique est dosé selon la technique de Barker et Summerson telle qu'elle est décrite par Le Page ⁽⁶⁾ (les plus grandes précautions doivent être prises pour éliminer les contaminations et notamment les traces d'acide lactique provenant de la perspiration manuelle).

Commentaires. — 1° On note l'existence d'une très faible glycolyse aérobie comme cela a déjà été relevé dans les cœurs de Grenouille, de Tortue, etc. ⁽⁷⁾.

2° La richesse relative du ventricule en glycogène est remarquable et va dans le sens des résultats de Davies et Francis ⁽⁸⁾ obtenus avec le cœur de Grenouille.

3° En ce qui concerne l'acide lactique, d'une série de dosages à une autre les valeurs ne sont pas identiques, ce qui doit être attribué sans doute à la variabilité du matériel biologique, mais elles évoluent dans le sens prévisible.

Par ailleurs les dosages du phosphore-total dans chacune des deux entités cardiaques donnent une valeur de $2,14 \mu\text{g P total/mg}$ (poids essoré de matériel frais) $\pm 0,02$ pour l'oreillette et une valeur de $2,17 \mu\text{g P total/mg}$ (poids essoré de matériel frais) $\pm 0,09$ pour le ventricule, valeurs qui peuvent être considérées comme égales.

Si l'on examine alors les consommations apparentes d'oxygène auriculaire et ventriculaire dans l'appareil de Warburg, on trouve que l'oreillette consomme $0,488 \mu\text{l O}_2/\text{h}/\mu\text{g P total} \pm 0,055$ tandis que le ventricule ne consomme que $0,277 \mu\text{l O}_2/\text{h}/\mu\text{g P total} \pm 0,039$. L'oreillette consomme donc près de 1,75 fois plus d'oxygène que le ventricule, ce qui peut être attribué :

1° au fait que l'automatisme contractile est évident dans l'oreillette alors que dans le ventricule de *M. glutinosa* l'existence d'un automatisme contractile est pour le moins contingenté;

2° à ce que l'effet Pasteur prédominerait dans l'oreillette tandis que l'effet Meyerhof prédominerait dans le ventricule [*cf.* inhibition de la respiration par la glycolyse en ⁽⁹⁾];

3° à l'épaisseur relativement grande de la masse ventriculaire qui provoquerait un régime hypoxybiotique dans les conditions expérimentales considérées et ceci, quoiqu'il s'agisse d'entités ouvertes où la diffusion des gaz est facilitée; dès lors les valeurs de consommation d'oxygène du ventricule sont soit des valeurs par défaut, soit des valeurs réelles. En attendant que ce point soit élucidé remarquons que, comme il en va avec le cœur de Grenouille ⁽⁵⁾, le bleu de méthylène à 0,01 % est rapide-

ment décoloré à l'air dans la masse ventriculaire d'un cœur ouvert de *M. glutinosa* tandis que la réduction ne se fait pas visiblement dans l'oreillette adjacente.

Ces valeurs de la consommation d'oxygène sont celles obtenues *dans la première heure* de mesure (après 20 mn d'homogénéisation thermique); elles ont été calculées par ailleurs en appliquant le coefficient 2,2 pour déterminer la densité du phosphore total à partir des valeurs gravimétriques des entités auriculaires et ventriculaires considérées; nous avons en effet remarqué qu'après plus de 1 h et demie d'agitation à l'air dans l'appareil de Warburg la consommation d'oxygène décroît rapidement tandis que l'oreillette comme le ventricule perd des composés phosphatés sous forme minérale et organique (libérable par hydrolyse acide) dans le liquide physiologique environnant (sans d'ailleurs que les contractions auriculaires notamment aient cessé). Cette lyse phosphorée apparaît aussi après stabulation des cœurs au sein de la solution physiologique non agitée mais elle s'avère moins forte qu'en solution agitée; par contre, après 1 h de barbotage d'azote (les cœurs s'arrêtent après 5 mn) la quantité de composés phosphatés libérés paraît aussi importante qu'après agitation à l'air.

Si le rendement du cycle Pasteur-Meyerhof s'affirme meilleur dans l'oreillette que dans le ventricule du cœur central de *Myxine glutinosa* on peut concevoir que l'automatisme contractile y soit favorisé, mais la question reste de toute façon ouverte de savoir si ce seul rendement peut être envisagé comme la cause de cet automatisme.

(¹) K. B. AUGUSTINSON, R. FÄNGE, A. JOHNELS et E. ÖSTLUND, *J. Physiol.*, London, 131, n° 2, 1955, p. 257.

(²) B. RYBAK, *J. Physiol.*, 51, n° 4, 1959, p. 631.

(³) B. L. HORECKER et A. KORNBERG, in *Methods in Enzymology* (éd. par S. P. Colowick et N. O. Kaplan), III, Acad. Press, New York, 1957, p. 879.

(⁴) R. L. JOLLEY, V. H. CHELDELIN et R. W. NEWBURGH, *Bioch. and Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 64.

(⁵) B. RYBAK, *A medicina contemporanea*, 76, n° 7, 1958, p. 295.

(⁶) G. A. LE PAGE, in *Manometrics Techniques* de W. W. UMBREIT et coll., 1^{re} éd., 1948, Burgess Publ. Co.

(⁷) A. J. CLARK, M. G. EGGLETON, P. EGGLETON, R. GADDIE et C. P. STEWART, *The metabolism of the frog's heart*, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1938, p. 48.

(⁸) F. DAVIES et B. FRANCIS, *J. Physiol.*, London, 100, 1941, p. 329.

(⁹) B. CHANCE, in : *Enzymes : Units of biological structure and function*, Henry Ford Hospital Symp., Acad. Press. New York, 1956, p. 447.

(Kristinebergs Zoologiska Station, Fiskebäckskill, Suède.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Obtention d'hypophyso-stimuline à effet corticotrope dépourvue de vasopressine par distribution à contre-courant.* Note de M^{lle} CLAUDE GROS et M. MICHEL PRIVAT DE GARILHE ⁽¹⁾, présentée par M. Robert Courrier.

La distribution à contre-courant appliquée à un extrait post-hypophysaire de porc contenant encore à titre de contamination 0,15 unité de vasopressine par milligramme, nous a permis d'obtenir une fraction peptidique ayant une activité d'hypophysostimuline à effet corticotrope importante, entièrement dépourvue de vasopressine.

Dans une précédente publication ⁽²⁾ nous avons montré qu'on peut dissocier l'activité d'hypophyso-stimuline à effet corticotrope ou « corticotropin releasing factor » (CRF) de l'activité vasopressique des extraits de poudre de lobes postérieurs d'hypophyse de porc par chromatographie de ces extraits sur colonne d'Amberlite IRC 50 XE-64. Cependant les fractions riches en CRF obtenues étaient encore contaminées par des quantités non négligeables de vasopressine. Le but de la présente Note est de démontrer que des fractions posthypophysaires riches en CRF mais contenant un peu de vasopressine peuvent être complètement débarrassées de cette dernière par distribution à contre-courant selon la méthode classique de Craig ⁽³⁾.

Matériel et techniques. — L'activité vasopressique a été déterminée sur le Rat anesthésié par la méthode de Landgrebe et Macaulay ⁽⁴⁾.

L'activité CRF a été déterminée selon la technique *in vitro* de Saffran et Schally ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, en soumettant tous les résultats expérimentaux à l'analyse statistique définie dans l'Ouvrage de Bliss ⁽⁷⁾. Tous les étalonnages d'activité sont faits comme au cours de notre précédent travail ⁽²⁾ par comparaison avec la poudre CRF₄₁ d'Organon. Nous rappelons que cette poudre contient en plus du CRF, 25 milliunités d'ACTH (hormone corticotrope) et 5,6 unités de vasopressine par milligramme.

La purification de l'activité CRF a été réalisée selon les étapes suivantes : 100 g de poudre de lobes postérieurs d'hypophyse de porc sont extraits par l'acide acétique à 0,5 % contenant de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) dans la proportion de 10⁻³ M. L'extrait, d'un volume de 800 ml est concentré par lyophilisation jusqu'à un volume de 120 ml, puis additionné de quantités progressives d'acétone. Lorsque la concentration en acétone a atteint 40 % on obtient un précipité A qu'on élimine par centrifugation; à 60 % d'acétone on obtient le précipité B et à 80 % un précipité C et un surnageant final D. La répartition des activités vasopressique et CRF dans les fractions A, B, C, D est figurée dans le tableau I. Pour les stades ultérieurs de la purification nous avons choisi la fraction D

qui ne contient plus que 0,15 unité de vasopressine par milligramme et cependant possède une activité raisonnable en CRF.

TABLEAU I.

Fractionnement acétonique d'un extrait posthypophysaire de porc.

Fraction.	Poids sec (mg).	Vasopressine		Activité CRF		
		UI/mg.	UI totales.	par rapport à CRF 91.	limites de confiance.	λ .
A. Précipité 40 %	1 620	5	8 100	1,1	0,8-1,8	0,10
B. » 60 %	4 953	7	32 670	1,0	0,7-1,6	0,12
C. » 80 %	3 562	0,3	1 070	0,6	0,4-0,8	0,085
D. Surnageant 80 %	3 770	0,15	565	0,95	0,7-1,2	0,080

Pour la distribution à contre-courant, on utilise le système *n*-butanol-eau distillée contenant de l'acide *p*-toluène sulfonique à la concentration de 10^{-4} M et EDTA à la concentration de 10^{-3} M. Ce système est comparable à celui utilisé par du Vigneaud et col. ⁽⁸⁾ pour la purification de la vasopressine : une prise de 0,5 à 1 g de la fraction D est dissoute dans 10 ml de la phase aqueuse. Cette solution sert de point de départ à la distribution; on effectue 25 transferts à une température constante de $18 \pm 1^{\circ}$. Au bout de ce temps, le contenu de chaque tube est recueilli séparément puis évaporé sous vide pour chasser le butanol. On se débarrasse de l'acide *p*-toluène sulfonique par passage de chacune des 26 fractions obtenues sur une colonne de 4 ml de la résine Amberlite IRA 400 ⁽⁹⁾. On utilise une colonne nouvelle pour chaque fraction. Chaque fraction subit ensuite la série des opérations suivantes : lyophilisation, détermination du poids sec, réaction de Folin-Lowry ⁽¹⁰⁾, dosage de vasopressine et dosage de CRF. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Résultats et conclusions. — Les résultats exprimés dans les tableaux I et II montrent qu'on peut obtenir des fractions relativement riches en CRF et totalement dépourvues de vasopressine, en accord avec les expériences de Saffran et col. ⁽¹¹⁾ : ces auteurs avaient en effet obtenu par une série de chromatographies sur papier une fraction peptidique ayant une forte activité CRF, distincte de l'ocytocine et de la vasopressine. Les fractions 4 à 10 du tableau II correspondant à la vasopressine, renferment une certaine activité CRF. Les fractions 20 à 25 de ce même tableau représentent les peptides possédant l'activité CRF maximale; ces fractions ne renferment plus de vasopressine cependant, elles ne sont pas du CRF pur : par électrophorèse sur papier, on se rend compte qu'elles contiennent encore trois ou quatre peptides différents. Par électrophorèse sur colonne de cellulose selon la méthode de Porath et col. ⁽¹²⁾ des fractions 20 à 25 réunies il a été possible d'obtenir un peptide apparemment homogène dont 1 μ g est aussi actif que 4 μ g de CRF₁₋₄; ce peptide fournit une tache unique par électrophorèse sur papier. Les résultats de ces électrophorèses, effectuées en

collaboration avec le Docteur Porath (Uppsala) seront publiés en détail ultérieurement.

TABLEAU II.

Distribution à contre-courant d'un extrait posthypophysaire de porc (Expérience 37).

Tube n°	Poids sec (mg).	Réaction de Folin A ₆₆₀ .	Vasopressine		Activité CRF		
			UI/mg.	UI totales.	par rapport à CRF 91.	limites de confiance.	λ.
0.....	49,5	105	<0,2	—	—	—	—
1.....	111,1	170	—	—	—	—	—
2.....	123,2	215	<0,2	—	—	—	—
3.....	127,1	200	—	—	—	—	—
4.....	111,8	220	0,2	22,3	—	—	—
5.....	101,0	315	—	—	0,75	0,58-0,92	0,11
6.....	61,9	400	1,0	61,9	0,94	0,50-1,73	0,17
7.....	49,7	560	8,0	397,6	0,86	0,49-1,40	0,16
8.....	24,2	465	1,0	24,2	0,83	0,23-1,49	0,16
9.....	17,7	310	—	—	—	—	—
10.....	17,0	215	0,2	3,4	—	—	—
11.....	11,0	180	—	—	—	—	—
12.....	9,5	160	<0,2	—	—	—	—
13.....	9,3	180	—	—	—	—	—
14.....	8,5	165	0	—	—	—	—
15.....	9,4	150	—	—	—	—	—
16.....	8,8	140	0	—	—	—	—
17.....	8,3	130	—	—	—	—	—
18.....	8,6	165	0	—	—	—	—
19.....	6,8	145	—	—	0,57	0,34-0,96	0,14
20.....	8,1	155	0	—	1,13	0,77-1,72	0,12
21.....	13,4	235	—	—	1,35	0,85-2,81	0,17
22.....	10,7	225	0	—	1,42	0,85-2,74	0,16
23.....	7,3	265	—	—	1,42	0,85-2,95	0,18
24.....	6,4	240	0	—	1,24	0,92-1,71	0,09
25.....	8,5	55	—	—	0,70	0,38-1,14	0,15

(¹) Avec la collaboration technique de M^{lle} Yveline Lozac'h.

(²) M. PRIVAT DE GARILHE, CL. GROS, J. CHAUVET, C. FROMAGEOT, C. MIALHE-VOLOSS et J. BENOIT, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 603.

(³) P. VON TAVEL et R. SIGNER, *Adv. Prot. Chem.*, 11, 1956, p. 237.

(⁴) F. W. LANDGREBE et M. H. F. MACAULAY, *Proc. Roy. Soc.*, Edinburgh, sect. B, 62, 1946, p. 202.

(⁵) M. SAFFRAN et A. V. SCHALLY, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 523.

(⁶) M. SAFFRAN et A. V. SCHALLY, *Canad. J. Biochem. Physiol.*, 33, 1955, p. 408.

(⁷) C. I. BLISS, *The Statistics of Bioassay*, Acad. Press, New York, 1952.

(⁸) R. A. TURNER, J. G. PIERCE et V. DU VIGNEAUD, *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 21.

(⁹) La résine est lavée avec HCl 2N, NaOH 2N, rincée à l'eau distillée, puis lavée avec de l'acide acétique M et de l'eau distillée jusqu'à pH 3,5.

(¹⁰) O. H. LOWRY, N. J. ROSEBROUGH, A. L. FARR et R. J. RANDALL, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

(¹¹) A. V. SCHALLY, M. SAFFRAN et B. ZIMMERMANN, *Biochem. J.*, 70, 1958, p. 97.

(¹²) J. PORATH, E. B. LINDNER et S. JERSTEDT, *Nature*, 182, 1958, p. 794.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la nécessité de l'oligoélément zinc pour la synthèse du tryptophane, chez l'Aspergillus niger et son remplacement possible par le cadmium.* Note de MM. DIDIER BERTRAND et ANDRÉ DE WOLF, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Chez l'*Aspergillus Niger* qui ne semble pas posséder de tryptophane-synthétase, la synthèse du tryptophane nécessite la présence de zinc. Le cadmium peut remplacer cet oligoélément dans cette fonction.

Ayant eu l'occasion de montrer que le zinc intervenait dans le métabolisme de l'*Aspergillus niger*, soit d'une façon directe comme coenzyme, soit indirectement comme indispensable à la synthèse d'autres enzymes des chaînes de dégradation des oses ⁽¹⁾, nous nous sommes demandé s'il n'intervenait pas aussi dans la synthèse des protéines comme nécessaire à la synthèse de divers aminoacides. L'étude par chromatographie de partage sur papier, suivant F. Turba ⁽²⁾, des aminoacides d'hydrolysats de protéines d'*Aspergillus niger* faite comparativement à partir de thalles normaux et de thalles cultivés sur milieu carencé en zinc, nous a confirmés dans cette hypothèse.

Nous rapporterons ici les résultats de l'étude faite pour le tryptophane. En 1951, A. Nason, N. O. Kaplan et P. Colowick ont montré que pour un champignon inférieur : *Neurospora crassa*, l'activité d'une enzyme réalisant la synthèse du tryptophane à partir d'indole et de sérine était complètement supprimée dans des extraits de ce champignon carencé en zinc ⁽³⁾. Étant donné ces expériences, il semblait *a priori* qu'il put en être de même pour l'*Aspergillus niger*. Mais un même système enzymatique peut présenter des structures très différentes suivant son origine, ainsi que nous l'avons démontré par exemple pour l'aldolase ⁽⁴⁾. Il était donc nécessaire de prouver que les résultats de Nason et coll. étaient directement applicables à l'*Aspergillus niger*. Or, ayant suivi leur technique d'extraction, ou celle de C. Yanofsky ⁽⁵⁾ en effectuant l'éclatement cellulaire, soit par congélation à -15° et réchauffement à $+4^{\circ}$, soit par les ultrasons, il n'a pas été possible de mettre en évidence la moindre activité tryptophane-synthétase [mesuré suivant Yanofsky ⁽⁵⁾]. Des essais d'extraction et de mesure aux pH suivants 4,2, 5,0, 5,5, 6,0, 6,4 et 7,3 au lieu de 7,8 n'ont également rien donné. Ces résultats négatifs ne sont pas dus à la présence d'une tryptophanase trop active (enzyme réalisant l'hydrolyse du tryptophane en indole et en sérine), car sa recherche dans nos extraits, effectuée suivant la technique de Gunsalus et coll. ⁽⁶⁾ s'est également révélée négative.

Ils ne sont pas non plus dus à la présence dans nos extraits d'un système pouvant détruire rapidement la tryptophane-synthétase, car non seulement le fait d'opérer très vite (moins de 1 h) ne change rien alors que les extraits de *Neurospora* et d'*Aerobacter* sont très stables, mais surtout le mélange

d'un extrait d'*Aspergillus niger* à celui obtenu à partir d'*Aerobacter* (7) suivant la même technique, et très actif, ne modifie absolument pas l'activité de ce dernier, même après 48 h de mélange. Des résultats similaires ont été obtenus avec des extraits faits à partir de thalles d'âges différents. Donc si l'*Aspergillus niger* renferme une tryptophane-synthétase, l'activité de celle-ci ne peut être que très faible, inférieure au 1/100^e de la souche de *Neurospora crassa* Em. 5297 a.

TABLEAU I.

Zn/l de culture.	Age culture (j).	Tryptophane (en µg) par		
		culture.	g de thalle sec.	mg de protéine.
250 µg.....	2	206	1 130	10,8
	4 (*)	725	1 900	20,4
10 µg.....	2	12	345	3,37
	4 (*)	22,5	1 180	5,72

(*) 4 jours représentent la fin de culture pour les témoins et le début de la lyse pour les thalles carencés.

TABLEAU II.

Zn/l de culture.	Age culture (j).	Protéine (%) de thalle sec.	Tryptophane (en µg) par		
			culture.	g de thalle sec.	mg de protéine.
Normal, 250 µg.....	2	11,2	155	642	10,9
	4	10,9	406	990	9,0
Témoin, 25 µg.....	2	11,5	7,3	228	4,8
	4	9,2	29	515	5,6
Avec Cd, 25 µg Zn + 450 µg Cd (*)...	2	20,4	31	550	6,55
	4	22,0	287	2 110	9,63

(*) Renfermant moins de 10⁻⁵ de zinc.

Nous avons alors dosé comparativement le tryptophane dans les protéines extraites de thalles cultivés sur milieu synthétique complet ou sur le même milieu privé de zinc. La technique de culture, dans des fioles de silice, est celle déjà antérieurement suivie (1), mais n'ayant plus les mêmes sels purifiés, le milieu a été privé de zinc par extraction à la dithizone, ce qui en laisse environ 10 µg (10). Les protéines ont été extraites suivant Roberts et coll. (8) et le tryptophane dosé suivant Udenfield et Petersen (9) après hydrolyse barytique, technique qui s'est révélée de beaucoup la meilleure. Pour éviter les erreurs systématiques possibles, des quantités identiques de protéines isolées (dosées ensuite d'après le taux d'azote fait au Kjeldahl) sont traitées en même temps. Les résultats sont éloquentes (voir exemple tableau I) quelle que soit la façon de les exprimer ils démontrent, en outre, le fait assez remarquable que les protéines totales du thalle de l'*Aspergillus niger* n'ont pas un taux constant en tryptophane, ce qui laisserait supposer que dans le thalle cultivé sur milieu carencé en zinc, certaines protéines ne sont pas synthétisées, ou ne le sont qu'en proportion plus faible que dans les thalles cultivés sur milieu renfermant du zinc.

Ayant antérieurement démontré que le cadmium pouvait partiellement remplacer le zinc ⁽¹⁾ et ayant constaté que dans ces conditions les thalles sont plus riches en protéines que ceux cultivés sur milieu avec zinc, nous nous sommes demandé si le cadmium n'intervenait pas en remplaçant le zinc non dans ses fonctions relatives à la chaîne des oses mais dans celles nécessaires à la synthèse des aminoacides et plus spécialement ici du tryptophane. Mais cette fois pour effectuer la comparaison, il a fallu mettre 25 µg de zinc par litre dans le milieu, sinon le cadmium n'a aucun effet ⁽¹⁰⁾. Les résultats se passent aussi de commentaires, ceux du tableau II ont été effectués à partir de spores âgées de façon à montrer que ce facteur était sans influence sur le sens des résultats.

Conclusions. — Le zinc est indispensable à la synthèse du tryptophane chez l'*Aspergillus niger*, mais peut être remplacé dans cette fonction par le cadmium.

(1) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1179; 246, 1958, p. 2541; 247, 1958, p. 888.

(2) *Chromatographische Methoden in der Protein Chemie*, Springer, Berlin, 1954, p. 175.

(3) *J. Biol. chem.*, 188, 1951, p. 397.

(4) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2213.

(5) In COLOWICK et KAPLAN, *Methods in enzymology*, New-York, II, 1955, p. 233.

(6) *Ibid.*, p. 238.

(7) *Aerobacter ærogenes*, Souche L 316 (G. Cohen).

(8) R. B. ROBERTS, D. H. ABELSON, R. B. COWIE, E. T. BOLTON et R. J. BRITTEN, *Studies of biosynthesis in E. Coli*, Carnegie Inst., Washington, 607, 1955.

(9) COLOWICK et KAPLAN, *ibid.*, III, p. 613.

(10) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation des acides aminés et synthèse de la β -galactosidase par les fractions enzymatiques de Escherichia coli.*
 Note de MM. BENTON NISMAN et HIROSHI FUKUHARA, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons montré que la digitonine lyse les protoplastes et les membranes cytoplasmiques de *E. coli* (K 12, 3300) et de *B. megaterium* ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾. Cela nous a permis d'isoler par centrifugation différentielle deux fractions particulées de constituants de la cellule bactérienne : un sédiment recueilli à 30 000 g (P 30 kg) et un sédiment recueilli à 105 000 g (P 105 kg). P 30 kg isolé par la méthode I ⁽²⁾ (lyse en milieu saccharose hypertonique) est caractérisé par sa haute teneur en acide désoxyribonucléique (DNA) (85 % de DNA total de la cellule). Cette fraction contient 50 % de protéine et 37 % de l'acide ribonucléique (RNA) de la cellule. P 30 kg incorpore les acides aminés sans les activer par le mécanisme proposé par Hoagland ⁽⁵⁾ :

- (1) $\text{ATP} + \text{L-acide aminé} \rightleftharpoons \text{Adényl-L-acide aminé} + \text{pyrophosphate},$
 (2) $\text{Adényl-L-acide aminé} + \text{RNA soluble} \rightarrow \text{RNA soluble-L-acide aminé} + \text{AMP}.$

L'absence d'activation des acides aminés semble indiquer qu'il s'agirait d'un cas analogue à celui exposé par Beljanski et Ochoa pour *Alcaligenes faecalis* ⁽⁵⁾.

Dans la présente Note nous montrerons que les deux fractions mentionnées plus haut sont non seulement capable d'incorporer les acides aminés mais encore peuvent synthétiser des protéines spécifiques telle que la β -galactosidase.

La figure 1 montre que la fraction P 30 kg incorpore la méthionine radioactive sous deux formes [l'activation de la méthionine est absolument nulle ⁽²⁾] :

a. incorporation extractible à l'acide trichloracétique chaud, hydroxylamine (1 M) et alcali;

b. incorporation non extractible aux agents énumérés plus haut. Les deux types d'incorporations sont stimulés par l'ATP, les nucléosides triphosphates, les ions Mn^{++} et Mg^{++} , tous les acides aminés ⁽⁶⁾ et par certaines fractions d'acides nucléiques représentées sur les figures indiquées. L'acide ribonucléique soluble, ainsi que les acides nucléiques de la fraction P 30 kg et la fraction P 105 kg (extraits par le phénol) stimulent tous considérablement les deux types d'incorporations. La fraction P 105 kg (RNA/protéine 0,8; DNA/protéine 0,015) catalyse très faiblement l'échange entre l'ATP et pyrophosphate en présence des acides aminés ⁽²⁾ mais a une activité spécifique d'incorporation légèrement inférieure à celle

de P 30 kg. La figure 1 montre aussi l'incorporation de la méthionine par la fraction P 105 kg. L'activité d'incorporation des acides aminés est aussi stimulée par les acides nucléiques et par d'autres facteurs qui seront

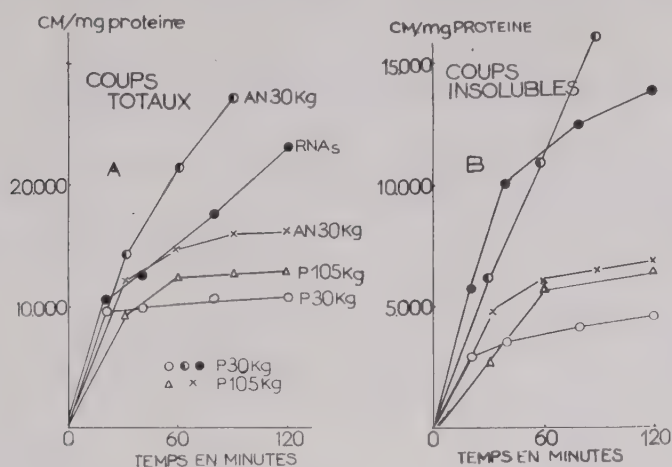


Fig. 1.

détaillés ailleurs (⁶). Étant donné que ces deux fractions incorporent très activement les acides aminés, nous nous sommes proposés de vérifier si ce phénomène d'incorporation pourrait aboutir à la synthèse de protéines spécifiques. A cette fin nous avons choisi la β -galactosidase en raison de

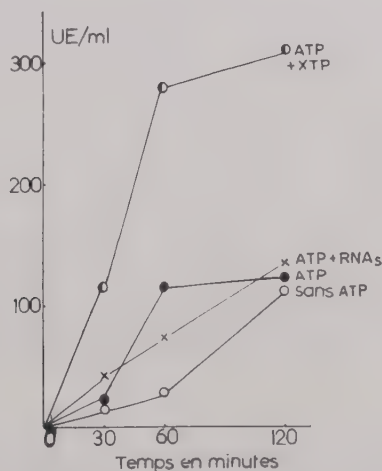


Fig. 2.

ses propriétés bien étudiées, de sa stabilité et de la facilité du dosage de son activité. Les deux fractions synthétisent la β -galactosidase si on leur fournit les constituants essentiels pour l'incorporation des acides aminés. Le tableau I montre la synthèse de la β -galactosidase par P 30 kg. On voit que celle-ci s'arrête au bout de 30 mn si l'ATP ou les nucléotides

sont absents du système. Les acides nucléiques extraits à partir du sédiment 30 kg ont un pouvoir stimulateur sur cette synthèse. P 105 kg possède également la possibilité de synthétiser la β -galactosidase. La figure 3 montre que cette synthèse est fortement stimulée par l'addition de l'ATP et les nucléosides triphosphates. Les deux fractions utilisées simultanément n'exercent pas de stimulation réciproque considérable, ce qui semble indiquer l'identité de deux systèmes formateurs d'enzymes.

Synthèse de la β -galactosidase par des fractions P 30 kg et P 105 kg.

Temps d'incubation (mn).....	30.	60.	90.
P 30 kg seul.....	430	454	477
+ ATP.....	416	571	726
+ XTP.....	360	557	689
+ ATP + XTP.....	510	618	957
+ XDP.....	443	571	759
+ ATP + XDP.....	442	524	
+ ATP + NA de P 30 kg.....	454	571	984
P 105 kg + ATP.....	300	300	300
+ ATP + NA de P 30 kg.....	301	314	414
P 30 kg + P 105 kg + ATP.....	860	930	1284
+ ATP + NA de P 30 kg.....	814	920	1401

Les nombres représentent les unités d'activité β -galactosidasique par millilitre d'incubat. L'activité d'enzyme au temps 0 a été déduite (P 30 kg = 933, P 105 kg = 1073).

Le système d'incubation contient dans 1 ml : tampon trihydroxyméthylaminométhane pH 7,3, 100 μ moles; $MgSO_4$, 2 μ moles; $MnCl_2$, 4 μ moles; mélange de tous les acides aminés 0,14 ml; ATP (adénosine triphosphate), 2 μ moles; XTP (ribonucléoside triphosphates), 32 μ g chaque nucléotide; XDP (ribonucléoside diphosphates), 32 μ g chaque nucléotide; enzyme P 30 kg, 380 μ g protéine, enzyme P 105 kg, 500 μ g protéine, AN de P 30 kg (fraction d'acides nucléiques), 200 μ g RNA et 80 μ g DNA. Incubation à 30° C. Les conditions pour la figure 2 sont identiques, enzyme 900 μ g protéine. Dans la figure 1, enzyme 310 μ g protéine, RNA soluble 50 μ g, 400 μ moles 35-S méthionine radioactive contenant 2 μ C.

La β -galactosidase a été dosée colorimétriquement par la méthode de M. J. Monod.

(¹) B. NISMAN et M. L. HIRSCH, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 615.

(²) B. NISMAN et H. FUKUHARA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1725.

(³) J. T. WACHSMAN, H. FUKUHARA et B. NISMAN, *Biochem. Biophys. Acta* (sous presse).

(⁴) M. B. HOAGLAND et P. ZAMECNICK, *Fed. Proc.*, 16, 1957, p. 197.

(⁵) M. BELJANSKI et S. OCHOA, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 44, 1958, p. 494.

(⁶) H. FUKUHARA et B. NISMAN, Manuscrit en préparation.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Glucose déshydrogénase de Bacillus Megatherium*.
Note de M. **RAYMOND GAVARD** et Mlle **COLETTE COMBRE**, présentée par
M. Jacques Tréfouël.

D'un extrait *Bacillus Megatherium*, une glucose déshydrogénase a été isolée et partiellement purifiée.

On doit à Harrison ⁽¹⁾ d'avoir découvert dans le foie des Mammifères la glucose déshydrogénase. Elle a été partiellement purifiée par lui ⁽²⁾ et d'autres chercheurs ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾. C'est une enzyme à diphosphopyridine nucléotide (DPN) ⁽⁸⁾. Mais certains auteurs ont montré que le triphosphopyridine nucléotide (TPN) peut remplacer le DPN ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾.

Au cours de l'étude du métabolisme de *Bacillus Megatherium*, nous avons découvert une glucose déshydrogénase dont nous décrivons dans cette Note les propriétés.

1. *Préparation et purification*. — Nous avons utilisé comme unité d'enzyme, celle définie par Strecker ⁽⁵⁾ dans les conditions suivantes : tampon phosphate 200 μ M pH 7,0, DPN 0,15 μ M, glucose 200 μ M, vol. 3 ml.

Bacillus Megatherium cultivé sur milieu minéral ⁽¹²⁾ est centrifugé après 16 h de cultures agitées à 30°, après lavage il est cassé au « Raythéon oscilator » pendant 20 mn à froid dans un tampon phosphate 0,1 M, pH 7,8. On obtient ainsi un extrait brut dont l'activité déshydrogénasique ne peut être décelée et mesurée qu'après élimination d'une DPNH oxydase. Dans le tableau I, nous décrivons les principales étapes de purification.

TABLEAU I.

	Volume (ml).	Protéines en mg		Activités.		
		par ml.	Total.	U/ml.	U/mg.	U total.
a. Extrait brut.....	1 540	1,3	2 000	—	—	—
b. Après traitement au sulfate de protamine et fractionnement avec SO ₄ Am ₂	320	3,5	1 120	1 280	365	410 000
c. Après chauffage et dialyse....	430	2,2	950	900	410	387 000
d. Premier fractionnement acide P. 50-80.....	17	8,3	140	15 400	1 850	260 000

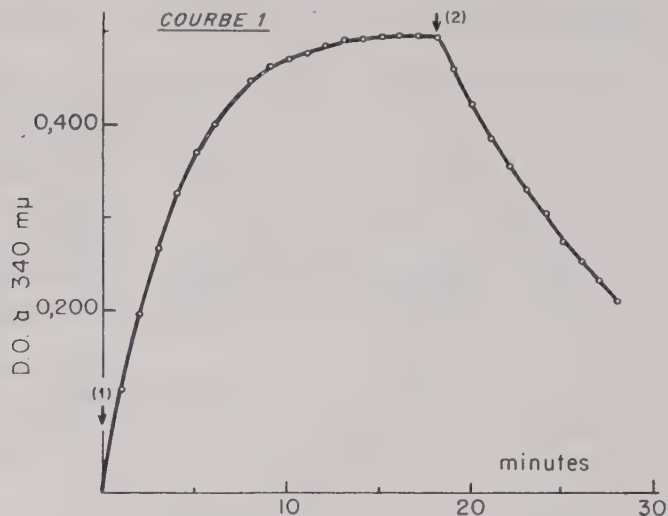
Par un deuxième fractionnement acide, des activités plus élevées ont été obtenues, mais d'une manière non reproductible, ceci dépend surtout de la richesse en déshydrogénase au départ qui peut varier de 1 à 5. Dans ce qui suit, nous avons utilisé une enzyme titrant 3 500 U/mg.

2. L'enzyme agit selon la réaction

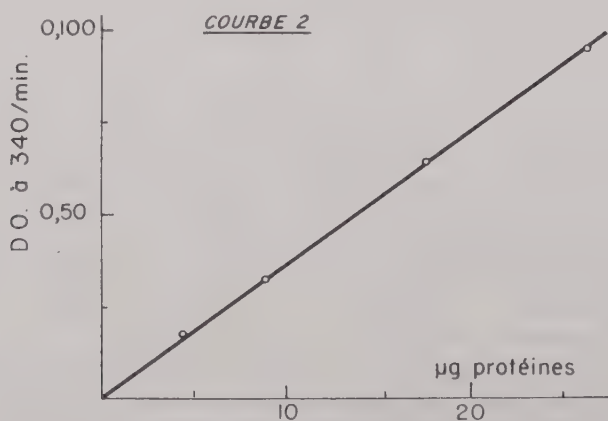


La courbe I montre la réduction du DPN suivie à 340 m μ au spectrophotomètre de Beckman et la réversibilité de l'équilibre par la δ -gluconolactone.

3. La réduction du DPNH est proportionnelle à la quantité d'enzyme pour de faibles concentrations de cette dernière (courbe II).



Courbe I : La cuve du spectrophotomètre de Beckman renferme : tampon phosphate 200 μ M, pH 7,2 DPN 0,3 μ M, enzyme 52 μ g de protéines flèche 1 : 20 μ M de glucose, flèche 2 : 300 μ M de δ -gluconolactone, vol. 3 ml, lectures faites à 340 m μ .



Courbe II : La cuve du spectrophotomètre renferme : tampon phosphate 200 μ M, pH 7,2 DPN 0,3 μ M, glucose 400 μ M.

4. *Cofacteurs*. — L'enzyme agit aussi bien sur le DPN que sur le TPN.

5. *Substrats*. — La déshydrogénase au stade *b*, *c*, *d* de purification n'agit que sur le glucose. Nous n'avons trouvé, contrairement à certains

auteurs, aucune activité ni sur le galactose ⁽²⁾, ⁽⁶⁾ ni sur le xylose ⁽²⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾ ni sur l'arabinose ⁽⁶⁾. La forme active du glucose est la forme β préparée selon Hudson ⁽¹³⁾. La forme α n'agit qu'après mutarotation.

6. Le pH optimal d'activité est de 7,6 pour le DPN et de 7,3 pour le TPN.

7. Les constantes de dissociation du complexe enzyme-substrat ont été calculées selon la méthode de Lineweaver et Burk ⁽¹⁴⁾, elles sont de $0,7 \cdot 10^{-4}$ M pour le DPN, $0,25 \cdot 10^{-5}$ M pour le DPNH, $1,2 \cdot 10^{-2}$ M pour le glucose, $1 \cdot 10^{-2}$ M pour la δ -gluconolactone et $1,3 \cdot 10^{-4}$ M pour le TPN.

L'enzyme est stable, elle se conserve à l'état congelé pendant plusieurs semaines. Elle ne supporte toutefois pas une dialyse prolongée, même en présence de réducteurs.

⁽¹⁾ D. C. HARRISON, *Biochem. J. London*, 25, 1931, p. 1016.

⁽²⁾ D. C. HARRISON, *Biochem. J. London*, 26, 1932, p. 1295.

⁽³⁾ W. W. WAINIO, *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 569.

⁽⁴⁾ E. BRUNELLI et W. W. WAINIO, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 75.

⁽⁵⁾ H. J. STRECKER et S. KORKES, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 769.

⁽⁶⁾ NORMAN-G. BRINK, *Acta Chemica Scand.*, 7, 1953, p. 1081.

⁽⁷⁾ MOTOOMI NAKAMURA, *J. Biochem.*, 41, 1954, p. 67.

⁽⁸⁾ B. ANDERSON, *Z. Physiol. Chem.*, 225, 1934, p. 57.

⁽⁹⁾ H. VON EULER, E. ADLER, F. SCHLENK et G. GUNTHER, *Z. Physiol. Chem.*, 233, 1935, p. 120.

⁽¹⁰⁾ N. B. DAS, *Z. Physiol. Chem.*, 238, 1936, p. 269.

⁽¹¹⁾ T. H. QUIBELL, *Z. Physiol. Chem.*, 251, 1938, p. 102.

⁽¹²⁾ N. GRELET, *Ann. Inst. Pasteur*, 72, 1946, p. 153.

⁽¹³⁾ C. S. HUDSON et J. K. DALE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 322.

⁽¹⁴⁾ H. LINEWEAVER et D. BURK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

(Service des Fermentations, Institut Pasteur.)

PHARMACODYNAMIE. — *L'action hypoglycémiante du 2-amino-2 hydroxyméthyl-1.3 propane-diol*. Note de MM. **GABRIEL G. NAHAS** et **JEAN-CLAUDE LIGOU**, présentée par M. Albert Policard.

L'administration intraveineuse de 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1.3 propane-diol à la dose de 0,5 à 1 g par kilogramme de poids produit chez l'Homme et chez le Chien une hypoglycémie marquée (40 mg/l) alors que le pH artériel est maintenu normal. Au cours de ces expériences le taux des bicarbonates des lactates et du K^+ sanguin demeure inchangé et la consommation d'oxygène reste constante.

Le 2-amino-2 (hydroxyméthyl) 1.3-propane-diol ou trihydroxyméthyl-aminométhane ou THAM est une substance tampon efficace au cours de l'acidose hypercapnique ⁽¹⁾ ou métabolique ⁽²⁾. L'intérêt de son utilisation éventuelle dans le traitement du coma diabétique nous a fait étudier son action sur le métabolisme glucidique.

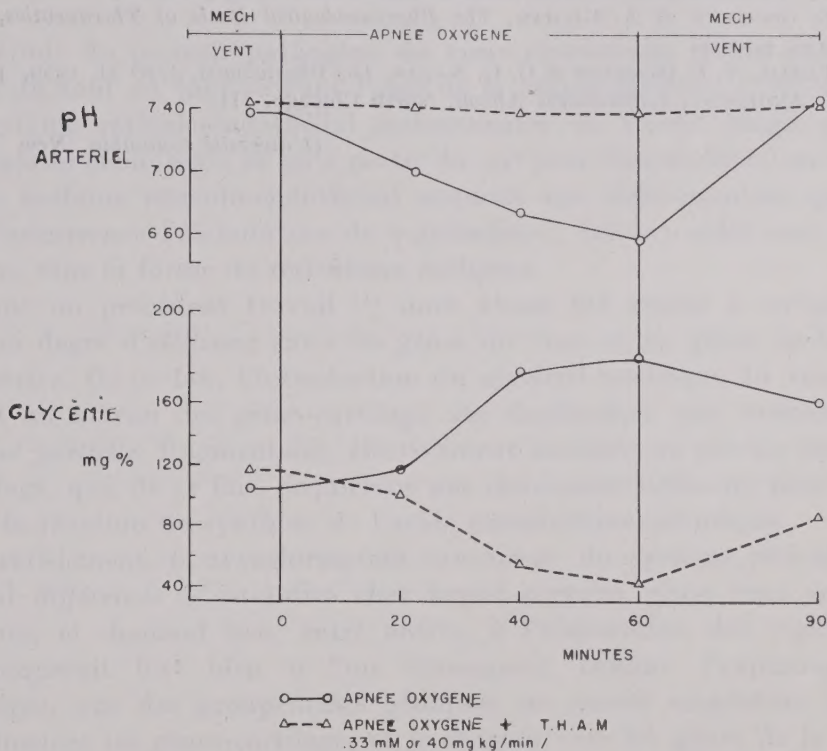
Chez le Chien, au cours de « l'apnée en milieu oxygène » dont les conditions ont été précédemment décrites ⁽¹⁾, la $PaCO_2$ s'élève de 40 à 360 mm de mercure et le pH artériel s'abaisse de 7,41 à 6,50 après 1 h d'apnée (*fig. 1*). Durant cette même période on enregistre une hyperglycémie marquée : le taux du glucose veineux s'élevant de 102 à 120 mg/l après 20 mn, à 178 mg/l après 40 mn et à 185 mg/l après 60 mn d'apnée. Le taux du glucose artériel suit assez exactement les mêmes variations, la différence avec le taux artériel correspondant n'excédant pas 18 mg/l.

Cette hyperglycémie peut être expliquée par deux facteurs. En premier lieu, elle est due à une stimulation du système sympatho-surrénalien par l'acidose ⁽³⁾. En second lieu, nous avons observé que dans ces conditions d'acidose les catécholamines libérées n'exercent pas complètement leur activité métabolique, et en particulier n'augmentent pas l'utilisation du glucose par les tissus, et de ce fait, dans de telles conditions, la consommation en oxygène demeure inchangée ⁽⁴⁾.

Dans les mêmes conditions « d'apnée en milieu oxygène » quatre chiens reçurent une perfusion de THAM à une concentration molaire de 0,33 et au rythme de 1 ml/kg/mn (*fig. 1*). Le pH était maintenu constant et la $PaCO_2$ s'élevait de 38 à 98 mm Hg. Le taux de la glycémie s'abaissait alors de 118 à 102 mg/l après 20 mn, à 50 mg/l après 40 mn et à 40 mg/l après 60 mn d'apnée. Toutefois, cette hypoglycémie s'accompagnait d'une augmentation importante des bicarbonates plasmatiques dont le taux s'élevait de 19,8 à 50,6 mM/l, et dont l'action hypoglycémiante a été évoquée par Goodman et Gilman ⁽⁴⁾. Nous avons donc été amenés à faire une deuxième série d'expériences au cours desquelles les chiens étaient mécaniquement ventilés avec de l'oxygène pur à volume et rythme constants, et recevaient au cours d'une heure la même quantité de THAM que précédemment; mais dans ces expériences, la solution 0,33 molaire

de THAM était tamponnée à un pH de 7,40 par l'addition de 221 méquiv de HCl par litre.

Dans ces conditions le pH demeurait normal (entre 7,38 et 7,44) et le taux des bicarbonates sanguins n'était pas changé d'une façon significative (20 méquiv/l au départ, 18 méquiv/l en fin d'expérience). Le taux du glucose dans le sang veineux s'abaissait de 103 à 53 mg/l après 20 mn, à 45 mg/l après 40 mn et à 35 mg/l après 1 h de perfusion. Il était à 83 mg/l, 40 mn après la fin de l'expérience.



Ainsi l'action hypoglycémiant du THAM est bien établie. Ne se manifestant qu'à des doses importantes, supérieures à 400 mg/l, elle ne limite pas l'intérêt thérapeutique de cette drogue qui, au contraire, pourrait exercer dans l'acidose hyperglycémique du diabète ses effets les plus efficaces.

Cette action hypoglycémiant du THAM observée, chez l'Homme, à des doses également supérieures à 400 mg/kg⁽⁶⁾, est absente chez le Rat à des doses analogues⁽⁷⁾. Son mécanisme est obscur. Nous ne connaissons pas l'influence du THAM sur la sécrétion des hormones pancréatiques. La consommation d'oxygène demeure constante au cours de « l'apnée en milieu oxygène » tamponnée⁽⁴⁾; le taux des lactates plasmatiques varie peu au cours de nos expériences et l'hypothèse d'une dégradation métabolique du glucose peut donc être éliminée. Il s'agit plus probablement

d'une mobilisation du glucose sanguin par le THAM, l'importance de l'hypoglycémie étant grossièrement proportionnelle à la concentration sanguine du THAM et le rétablissement rapide d'une glycémie normale, 1 h après la fin de l'expérience s'accompagnant d'une diurèse profuse et de l'élimination de 25 à 30 % de la substance tampon.

(¹) G. G. NAHAS, *Science*, 729, 1959, p. 782.

(²) J. C. LIGOU et G. G. NAHAS, *Amer. J. Physiol.* (sous presse).

(³) G. G. NAHAS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 294.

(⁴) G. G. NAHAS et J. C. LIGOU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2132.

(⁵) L. S. GOODMAN et A. GILMAN, *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, Mac Millan, 1955, p. 1033.

(⁶) R. TARAIL, T. E. BENNETT et G. G. NAHAS, *The Physiologist*, 2, n° 31, 1959, p. 114.

(⁷) S. J. ANDERSON, *Laboratoires Abbott*, North Chicago, III.

(Université Columbia, New York).

CANCÉROLOGIE. — *Une conception unitaire de l'étiologie virale et de l'étiologie mutagène du cancer.* Note (*) de M. **ROLAND DE RUYCK**, présentée par M. Émile Roubaud.

La confrontation du mécanisme génétique des transformations chondroïde et cancéreuse provoquées par le virus choriotrope, et de la structure chimique d'une substance polyploïdisante, comme la colchicine, conduit à concevoir la carcinogénèse comme une polyploïdisation élective des gènes cellulaires de la mitose.

L'étude du pouvoir pathogène du virus choriotrope révèle que celui-ci varie du tout au tout suivant l'état de la cellule infectée. C'est ainsi que le système réticulo-endothélial *embryonnaire* du Poulet réagit par une métaplasie chondroïde et qu'à partir du 19^e jour d'incubation, au moment où le système réticulo-endothélial acquiert une *différenciation* spécifique (en l'occurrence l'élaboration de γ -globulines), celui-ci subit une cancérisation, sous la forme de réticuloses malignes.

Dans un précédent travail ⁽¹⁾ nous avons été amené à envisager un certain degré d'*allélisme* entre les gènes du virus et les gènes de la cellule réceptrice. De ce fait, l'introduction du matériel nucléaire du virus réaliserait au niveau des gènes-cartilage une *duplication*, une véritable *polyploïdie partielle*, fragmentaire, électivement localisée au niveau des gènes-cartilage, qui, de ce fait, acquièrent une *dominance* suffisante pour déclencher la réaction de synthèse de l'acide chondroïtine-sulfurique.

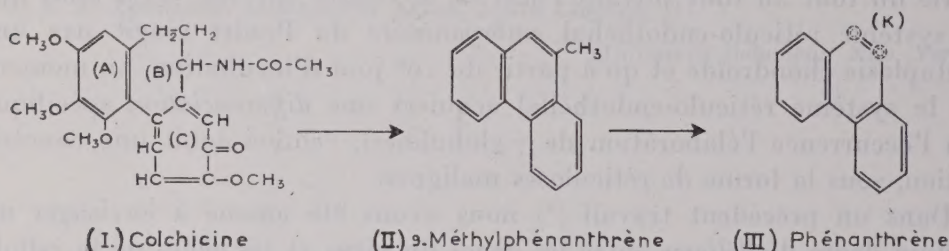
Parallèlement, la transformation cancéreuse du système réticulo-endothélial *différencié* (c'est-à-dire chez lequel certains gènes sont entrés en activité, et donnent lieu, entre autres, à l'élaboration des γ -globulines) s'expliquerait fort bien si l'on envisageait, comme l'expérimentation l'indique, que des groupements géniques en *activité* empêchent le virus d'influencer les gènes-cartilage, et le dévient vers les gènes de la mitose. Ceux-ci se trouvent alors en état de polyploïdie, entraînant ainsi la cellule à se multiplier indéfiniment.

D'autre part, une comparaison des propriétés polyploïdisantes de la *colchicine*, et des propriétés cancérigènes de certains hydrocarbures polycycliques, fait ressortir un point commun dans les formules respectives de ces substances.

La formule chimique de la colchicine (I) a été récemment élucidée par Cook et Loudon ⁽²⁾, ⁽³⁾. Elle se ramène à une structure tricyclique comprenant un noyau benzénique (A) et deux noyaux heptagonaux (B et C). L'aromatisation des noyaux B et C donne lieu à une structure *phénanthrénique* (II) et explique la dégradation de la colchicine en 9-méthylphénanthrène, déjà réalisée par Windaus dès 1924 ⁽⁴⁾.

Le noyau phénanthrène (III), présent dans la presque totalité des hydrocarbures polycycliques cancérigènes, pouvant ainsi directement trouver sa

source dans la colchicine, qui elle, par ailleurs, provoque artificiellement des *polyplœidies* de tout un génome, la question se pose de savoir si les hydrocarbures cancérogènes n'entraînent pas eux aussi les cellules à des divisions indéfinies par une *polyplœidisation élective des gènes de la mitose*. L'activité particulière des charges accumulées dans la région K pourrait fort bien avoir pour résultat de provoquer une reproduction autonome préalable des gènes de la mitose, vraisemblablement situés dans les nucléoles, et riches en acides ribonucléiques. Ainsi s'installerait une *duplication*, une polyplœidie élective de ces gènes, héréditairement transmise à chaque division, et qui, de par la *dominance* réalisée, entraînerait la multiplication indéfinie des cellules, synonyme de cancérisation.



Ainsi, on comprendrait que la cancérisation puisse être réalisée, tantôt par l'introduction infectieuse de gènes exogènes, mais préalablement *alléliques* des gènes de la caryocinèse, et tantôt par des substances chimiques douées de propriétés polyplœidisantes de ces mêmes gènes. Les cancérisations provoquées par injection d'acides ribonucléiques purifiés et par des extraits cellulaires banaux qui eux, contiennent forcément des gènes-mitose, s'expliquerait de la même manière par l'addition de ceux-ci au niveau de leurs allèles cellulaires, tout comme les acides désoxyribonucléiques purifiés s'intercalent dans un génome et y inscrivent des caractères phénotypiques héréditaires.

En tout état de cause, la notion de *polyplœidie partielle, électivement localisée aux gènes de la mitose*, mais diversement réalisable, et qui peut être, soit de nature *exogène*, infectieuse ou artificielle, soit de nature *endogène*, bien que chimiquement induite, lèverait la contradiction apparente qui oppose la théorie virale et la théorie mutationniste de l'étiologie du cancer.

(*) Séance du 16 novembre 1959.

(1) R. DE RUYCK, *Bulletin du cancer*, 46, n° 2, 1959 (sous presse).

(2) J. W. COOK et J. D. LOUDON, *Quart. Rev.*, 5, n° 2, 1951, p. 99.

(3) J. W. COOK et J. D. LOUDON, *Colchicine*, in MANSKE et HOLMES, *The Alkaloïdes*, 1952, p. 261.

(4) A. WINDAUS, *Ann.*, 439, 1924, p. 59.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.